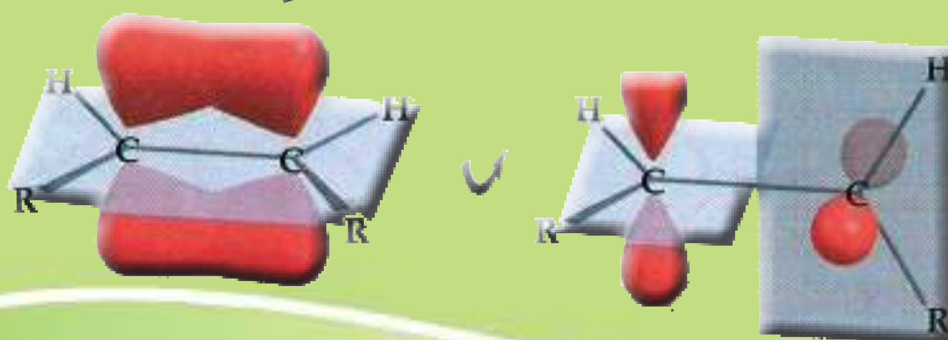
وزارت معارف

کیمیای عضوی

صنف دوازدهم





سال چاپ: ۱۳۹۹ هـ. ش

کیمیا صنف دوازدهم





سرود ملی

دا وطن افغانستان دی
کور د سولې کور د تورې
دا وطن د ټولو کور دی
د پښتون او هزاره وو
ورسره عرب، گوجر دي
براهوي دي، قزلباش دي
دا هېواد به تل ځلیږي
په سینه کې د آسیا به
نوم د حق مو دی رهبر

دا عزت د هر افغان دی
هر بچی یې قهرمان دی
د بلوڅو د ازبکو
د ترکمنو د تاجکو
پامیریان، نورستانیان
هم ایماق، هم پشه یان
لکه لمر پر شنه آسمان
لکه زړه وي جاویدان
وایو الله اکبر وایو الله اکبر

بسم الله الرحمن الرحیم



وزارت معارف

کیمیا

صنف دوازدهم

سال چاپ: ۱۳۹۹ هـ. ش.



مشخصات کتاب

مضمون: کیمیا

مؤلفان: گروه مؤلفان کتاب‌های درسی دیپارتمنت کیمیا، نصاب تعلیمی

ویراستاران: اعضای دیپارتمنت ویراستاری و ایدیت زبان دری

صنف: دوازدهم

زبان متن: دری

انکشاف دهنده: ریاست عمومی انکشاف نصاب تعلیمی و تالیف کتب درسی

ناشر: ریاست ارتباط و آگاهی عامۀ وزارت معارف

سال چاپ: ۱۳۹۹ هجری شمسی

ایمیل آدرس: curriculum@moe.gov.af



پیام وزیر معارف

اقرأ باسم ربک

سپاس و حمد بیکران آفریدگار یکتایی را که بر ما هستی بخشید و ما را از نعمت بزرگ خواندن و نوشتن برخوردار ساخت، و درود بی‌پایان بر رسول خاتم- حضرت محمد مصطفی ﷺ که نخستین پیام الهی بر ایشان «خواندن» است.

چنانچه بر همه‌گان هویداست، سال ۱۳۹۷ خورشیدی، به نام سال معارف مسمی گردید. بدین ملحوظ نظام تعلیم و تربیت در کشور عزیز ما شاهد تحولات و تغییرات بنیادینی در عرصه‌های مختلف خواهد بود؛ معلم، متعلم، کتاب، مکتب، اداره و شوراهای والدین، از عناصر شش‌گانه و اساسی نظام معارف افغانستان به شمار می‌روند که در توسعه و انکشاف آموزش و پرورش کشور نقش مهمی را ایفا می‌نمایند. در چنین برهۀ سرنوشت‌ساز، رهبری و خانوادۀ بزرگ معارف افغانستان، متعهد به ایجاد تحول بنیادی در روند رشد و توسعه نظام معاصر تعلیم و تربیت کشور می‌باشد.

از همین‌رو، اصلاح و انکشاف نصاب تعلیمی از اولویت‌های مهم وزارت معارف پنداشته می‌شود. در همین راستا، توجه به کیفیت، محتوا و فرایند توزیع کتاب‌های درسی در مکاتب، مدارس و سایر نهادهای تعلیمی دولتی و خصوصی در صدر برنامه‌های وزارت معارف قرار دارد. ما باور داریم، بدون داشتن کتاب درسی باکیفیت، به اهداف پایدار تعلیمی در کشور دست نخواهیم یافت.

برای دستیابی به اهداف ذکرشده و نیل به یک نظام آموزشی کارآمد، از آموزگاران و مدرسان دلسوز و مدیران فرهیخته به‌عنوان تربیت کننده‌گان نسل آینده، در سراسر کشور احترامانه تقاضا می‌گردد تا در روند آموزش این کتاب درسی و انتقال محتوای آن به فرزندان عزیز ما، از هیچ نوع تلاشی دریغ نورزیده و در تربیت و پرورش نسل فعال و آگاه با ارزش‌های دینی، ملی و تفکر انتقادی بکوشند. هر روز علاوه بر تجدید تعهد و حس مسؤولیت پذیری، با این نیت تدریس راآغاز کنند، که در آیندۀ نزدیک شاگردان عزیز، شهروندان مؤثر، متمدن و معماران افغانستان توسعه‌یافته و شکوفا خواهند شد.

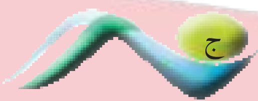
همچنین از دانش آموزان خوب و دوست داشتنی به مثابه ارزشمندترین سرمایه‌های فردای کشور می‌خواهم تا از فرصت‌ها غافل نبوده و در کمال ادب، احترام و البته کنجکاوی علمی از درس معلمان گرامی استفادۀ بهتر کنند و خوشه چین دانش و علم استادان گرامی خود باشند.

در پایان، از تمام کارشناسان آموزشی، دانشمندان تعلیم و تربیت و همکاران فنی بخش نصاب تعلیمی کشور که در تهیه و تدوین این کتاب درسی مجدانه شبانه روز تلاش نمودند، ابراز قدردانی کرده و از بارگاه الهی برای آن‌ها در این راه مقدس و انسان‌ساز موفقیت استدعا دارم.

با آرزوی دستیابی به یک نظام معارف معیاری و توسعه‌یافته، و نیل به یک افغانستان آباد و مترقی دارای شهروندان آزاد، آگاه و مرفه.

دکتور محمد میرویس بلخی

وزیر معارف



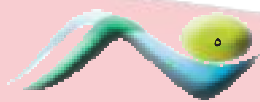
فهرست عناوین

عنوان **صفحه**



فهرست عناوین

عنوان | صفحه



فهرست عناوین

عنوان | صفحه

فصل یازدهم

فصل دوازدهم

فصل سیزدهم

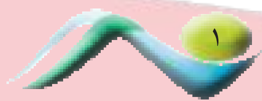


مقدمه

عنصر کاربن دارای خواص مربوط به خود بوده که مرکبات مختلف را در طبیعت به وجود آورده است، مرکبات آن در طبیعت به اندازۀ زیاد است که یک بخش خاصی را در کیمیا به خود اختصاص داده است وآن عبارت از کیمیای عضوی می‌باشد. کیمیای عضوی بخشی از کیمیا است که از هایدروکاربن‌ها ومشتقات آن بحث می کند. هایدروکاربن‌ها ومشتقات آن‌ها در صنعت امروزی رول اساسی را دارا بوده، ادویه‌ها، رنگ‌ها ودیگر سامان آلات عصری کنونی ازمرکبات عضوی تشکیل گردیده اند. کیمیای صنف دوازدهم بخشی از کیمیای عضوی بوده و مرکباتی را تحت مطالعه قرار میدهد که به طور عمده از عنصر کاربن وهایدروجن تشکیل گردیده اند؛یعنی هایدروکاربن‌ها و مشتقات آن‌ها می‌باشد.

کیمیای صنف دوازدهم متشکل از سیزده فصل بوده که فصل اول آن تشکیل روابط کیمیاوی را در مرکبات عضوی توضیح می‌دهد. فصل دوم ساختمان مالیکولی و فورمول‌ها را ارائه می‌دارد . فصل سوم درمورد طبقه بندی مرکبات عضوی بحث نموده و فصل چهارم الکان‌ها وسایکلوالکان‌ها را تشریح می کند .فصل پنجم الکین‌ها و الکاین‌ها، فصل ششم مرکبات اروماتیک، فصل هفتم الکایل هلایدها، فصل هشتم الکول‌ها وایترها، فصل نهم درمورد الدیهایدها وکیتون‌ها معلومات ارائه می‌دارد؛ به همین ترتیب فصل دهم تیزاب‌های عضوی، فصل یازدهم امین‌ها، فصل دوازدهم پولی میرهای طبیعی و فصل سیزدهم پولی میرهای مصنوعی را توضیح می کند. مطالب هر فصل جنبه‌های حیاتی داشته و اهداف اساسی تدریس هر فصل این است تا سطح یادگیری شاگردان بلند رفته از مطالب آموزشی آن در عرصه‌های مختلف حیات خویش استفاده نمایند وهم در مسایل صنعتی دسترسی داشته باشند.

در آغاز هر فصل اهداف آموزشی به شکل سؤال‌ها طرح و در پایان هر فصل خلاصۀ فصل تحریر گردیده تا شاگردان را از مفاهیم و روش‌های آموزشی خوب بهره مند سازند؛ به همین ترتیب بعد از خلاصۀ هر فصل تمرین وسؤالات حل ناشده طرح شده است تا شاگردان خود آن‌ها را حل نمایند و در آموزش مطالب فصل مربوط به آن‌ها کمک نمایند. هر فصل به کلمات ساده وعام فهم تحریر گردیده، در بین متن هر فصل فعالیت‌های عملی و نظری ارائه شده تا شاگردان خود به اجرای آن به طورگروهی و یا انفرادی به کمک معلم پرداخته و این فعالیت‌ها در آموزش هرچه بیشتر وخوبتر شاگردان راکمک می‌نمایند.



فصل اول

تشکیل روابط کیمیاوی در مرکبات عضوی



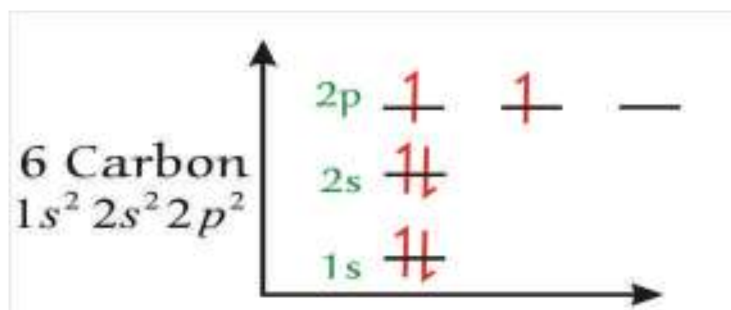

تعداد مرکبات کاربن به اندازهٔ زیاد است که بخش مهم علم کیمیا را به این عنصر اختصاص داده اند و علمی که مرکبات کاربن، هایدروجن ومشتقات آنهارا می‌توانیم تحت آن مطالعه نمائیم، به نام « کیمیای عضوی» یاد می‌شود.

سالانه مقدار قابل ملاحظه‌یی از تجارت دنیا را مرکبات عضوی و محصولات ساخته شده از آن تشکیل می‌دهد که نقش اساسی در رشد اقتصادی کشورهای جهان دارد، به این اساس شناخت بهتر خواص، نامگذاری و مورد استعمال مرکبات عضوی از اهمیت زیاد برخوردار است. برای شناخت مرکبات عضوی روابط بین مرکبات عضوی آن را مورد مطالعه قرار دهیم. بنابراین باید دانسته شود که رابطه چیست؟ رابطه چه طور برقرار می گردد؟ عوامل برقراری روابط چیست؟ انواع روابط کدام‌ها اند؟ با مطالعهٔ این فصل راجع به روابط کیمیاوی معلومات حاصل خواهید کرد.

۱–۱: ساختمان الکترونی وسویه‌های انرژیکی کاربن

کاربن دارای ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^2$ بوده، تعداد مرکبات آن زیاد و با اهمیت می‌باشد وبخش مهم کیمیاوی عضوی را تشکیل داده است. درسال 1880 به تعداد 1200 مرکب عضوی وتا سال 1998 اضافه از بیست میلیون مرکب عضوی کشف گردیده است. در همین مرکبات کشف شده به ارقام فوق الذکر اتوم کاربن به شکل آیون C^{4+} موجود نبوده، بلکه به صورت عموم می‌توان گفت که درتمام این مرکبات اتوم کاربن به حالت تحریک قرارداشته وساختمان الکترونی $1S^2 2S^1 2P^3$ را دارا است.

دیاگرام سویهٔ انرژی الکترون‌های ولانسی اتوم کاربن را در شکل (۱–۱) نشان می‌دهد:

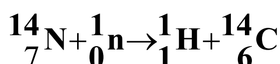


شکل (1-1) دیاگرام سویه‌های انرژیکی اتوم کاربن

در بعضی از مرکبات غیرعضوی کاربن را می‌توان به شکل C^{4-} ملاحظه کرد؛ به طور مثال: $\overset{+3}{Al_4}C_3^{-4}$ ، Be_2C وغیره.

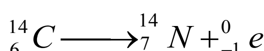
به صورت عموم اتوم‌های کاربن رابطه کوولانسی را برقرار نموده که اکثرا زنجیرهای طویل و یا حلقه‌های کوچك و بزرگ را تشکیل می‌دهند؛ در این زنجیرها ویا حلقه‌های بین اتوم‌های کاربن رابطهٔ یگانه، دوگانه ویا سه گانه به ملاحظه می‌رسد؛ حتی رابطه 1.5 گانه نیز مشاهده شده که آن را می‌توان دربنزین به حالت ریزونانس ملاحظه کرد. انرژی رابطهٔ کاربن – کاربن $E_{(C-C)} = 360\ Kjoul/mol$ است.

کاربن طبیعی دارای دو ایزوتوپ $^{12}_{6}C$ و $^{13}_{6}C$ بوده که فیصدی انتشار شان در طبیعت بترتیب 98.93% و 1.07% است؛ لاکن درطبیعت ایزوتوپ $^{14}_{6}C$ نیز موجود است که درطبقات بلند اتموسفیر در نتیجهٔ تعامل هستوی ذیل تشکیل می‌گردد:



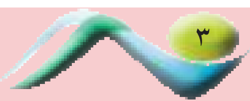
$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{14}_{6}C$$

نصف طول عمر $^{14}_{6}C$,5730 سال است ودرنتیجهٔ تشعشع $\bar{\beta}$ به نایتروجن مبدل می‌گردد:



$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$$

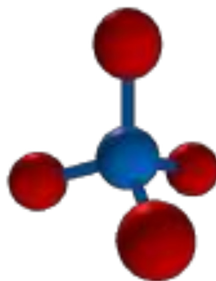
درمرکبات عضوی موجودات حیه ایزوتوپ $^{14}_{6}C$ و $^{12}_{6}C$ درحالت تعادل بوده ونسبت تعادل آن



$\frac{^{14}_{6}C}{^{12}_{6}C} = 10^{-12}$ وثابت است؛ اما اگر موجودات حیه اعم از نباتات و حیوانات با طبیعت قطع رابطه نمایند، نسبت تعادلی فوق برهم خورده، تجزیه وکاهش $^{14}_{6}C$ صورت گرفته حیوانات ونباتات به مرگ مواجه شده و مقدارآن از بین می‌رود؛ از این خاصیت آن، برای تعیین نصف طول عمر اشیای چوبی، اجساد انسانها یا حیوانات که از15 تا حد اعظمی 30 هزار سال قبل الی اکنون زنده گی داشته اند، بادقت% 10 می‌توان استفاده کرد.

ولانس کاربن و تشکیل رابطه

قوۀ اتحاد اتوم‌های عناصر کیمیاوی را در تعاملات و تعداد رابطه‌های که یک اتوم تشکیل داده می‌تواند به نام ولانس یاد می‌گردد؛ پس ولانس کاربن چند است؟ شما می‌توانید بطور ساده به سوال فوق به اساس ساختمان وسمبول لیویس (Lewis) جواب بدهید؛ طوریکه در آن الکترون‌های ولانسی به نقاط نشان داده می‌شود، چون کاربن دارای چهارالکترون ولانسی است، سمبول لیویس آن قرار ذیل تحریر می‌گردد:



شکل (1 - 2) ساختمان لیویس و ساختمان فضایی کاربن

برای پوره کردن حالت هشت الکترونی قشر الکترون‌های ولانسی (octate)، اتوم کاربن باید چهار الکترون ولانسی خود را با دیگر اتوم‌ها به شمول اتوم‌های کاربن شریک سازد، در نتیجۀ ولانس کاربن چهار است.

در تمام مرکبات عضوی هر اتوم کاربن، چهار رابطه اشتراکی را با دیگر اتوم‌های کاربن یا اتوم‌های عناصردیگر؛ ازقبیل هایدروجن، آکسیجن، نایتروجن و هلوجن‌ها تشکیل می‌دهد.

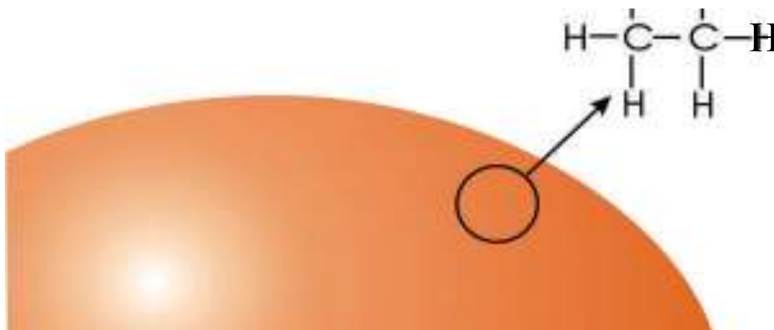
با استفاده ازجدول دوره‌یی عناصر، ولانس آکسیجن، نایتروجن و هلوجن‌ها در یافت می‌گردد.

جدول ذیل موقف کاربن را در بین عناصردیگر نشان می‌دهد:

جدول(1 - 1) دورۀ عناصر

کاربن می‌تواند رابطه‌های یگانه، دوگانه و سه گانه را دارا باشد که در ذیل توضیح می گردد:

چون کاربن در قشر ولانسی خود دارای چهار الکترون ولانسی است؛ بنابراین برای تکمیل اکتیت خود به چهار الکترون دیگر ضرورت دارد، در مالیکول ایتان (C_2H_6) هر اتوم کاربن بایک اتوم دیگر کاربن و با سه اتوم‌هایدروجن رابطه دارد، بین هر اتوم کاربن و هر اتوم‌هایدروجن یک رابطه برقراربوده که یک، یک جوره الکترون مشترک بین آن‌ها موجود می‌باشد، علمای نجوم باور دارند که سطح زحل را ایتان مایع تشکیل داده است:

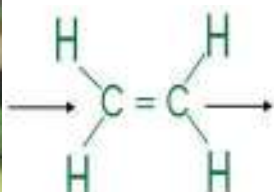


شکل (1 - 3) نشان دهندۀ ایتان مایع در سطح زحل

علاوه براین کاربن وعناصر دیگر از جمله نایتروجن، آکسیجن و سلفر می‌توانند با اتوم‌های دیگر با رعایت قاعدۀ اکتیت بیش از یک جوره الکترون، دوجوره الکترون (چهارالکترون) را مشترک قراردهند که رابطۀ دوگانه را تشکیل می‌دهند. مالیکول ایتلین دارای دو اتوم کاربن وچهار اتوم‌هایدروجن بوده که رابطه بین اتوم‌های کاربن – کاربن آن دوگانه می‌باشد. ایتلین به شکل هارمون در اکثر نباتات به طور مشخص بادنجان رومی موجود است که در موقع پخته شدن آن را آزاد می‌سازد و باعث پختن

بادنجان‌های رومی دیگر می گردد؛ بنابراین در زراعت درعرصهٔ پختن بادنجان رومی از ایتلین استفاده می‌نمایند:







شکل (1 - 4) بادنجان رومی منبع ایتلین

همچنان دو اتوم کاربن می‌توانند رابطهٔ سه گانه را باهم برقرار ساخته سه جوره الکترون راباهم مشترک قرار دهند؛ به طور مثال: در مالیکول استلین دو اتوم کاربن بین هم رابطهٔ سه گانه را برقرار نموده، در مالیکول این مرکب دو اتوم کاربن ودو اتومهایدروجن شامل است. در چراغ‌های معدن شناسی از سنگ کلسیم کارباید استفاده نموده، طوریکه بالای کلسیم کارباید آب را علاوه نموده و درنتیجهٔ هایدرولیز آن استلین حاصل می‌شود.



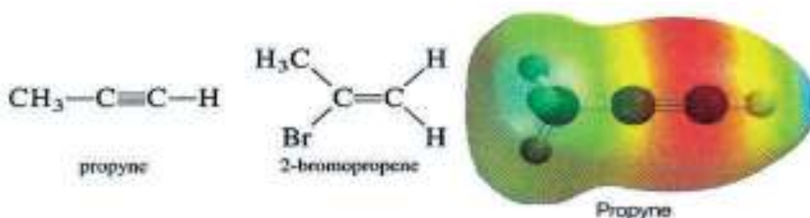


شکل (1 - 5) استعمال گاز استلین در چراغ‌های اکسی استلین معادن شناسان

یکی از خصوصیات مهم اتوم‌های کاربن عبارت از تشکیل مالیکول‌های هایدروکاربن‌های زنجیری و زنجیر بسته (حلقوی) است که کاربن با کاربن در آن‌ها با هم رابطه دارند. فورمول‌های ذیل اسکلیت کاربنی مرکبات زنجیری و حلقوی عضوی را نشان می‌دهند:

برخلاف دیگر اتوم‌ها مانند: نایتروجن وآکسیجن، روابط متعدد اتوم‌های کاربن قوت رابطه‌های کاربن – کاربن را کم نمی‌سازد.

در زنجیرها وحلقه‌ها اتوم‌های کاربن نیز می‌توانند رابطهٔ دوگانه و سه گانه را با دیگر اتوم‌های کاربن و عناصردیگر برقرار نمایند؛ به طور مثال:

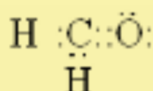


طریقه‌های مختلف تشکیل رابطهٔ اتوم‌های کاربن باعث موجودیت تعداد و انواع زیاد مرکب کاربن می‌گردد.

مثال: ساختمان لیویس مرکب فارم الدیهاید (CH_2O) را تحریردارید.

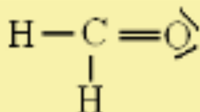
حل: ابتدا تعداد الکترون‌های مجموعی ولانسی را محاسبه نمایید.

هر اتوم هایدروجن دارای یک الکترون ولانسی بوده؛ پس دو اتوم آن دارای دو الکترون ولانسی می‌باشد؛ به همین ترتیب یک اتوم کاربن، دارای چهار الکترون ولانسی و یک اتوم آکسیجن دارای شش الکترون بوده که به صورت کل در این مرکب، دوازده الکترون ولانسی موجود است. با درنظرداشت الکترون‌های ولانسی اتوم‌های متشکلهٔ مالیکول فارم الدیهاید، اتوم‌های متشکلهٔ مالیکول مرکب مذکور را با هم نزدیک قرار دهید، کاربن که اتوم مرکزی بوده، در وسط قرار گرفته، در این صورت الکترون‌های ولانسی هر یک از اتوم‌ها را به نزدیک آن‌ها قرار داده، قاعدهٔ لیویس تطبیق می گردد:

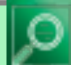


در فورمول فوق تعداد الکترون‌های تحریر شده دوازده عدد و تعداد الکترون‌های ولانسی نیز دوازده عدد اند، کاربن دو رابطهٔ یگانه و یک رابطهٔ دوگانه داشته و در مجموع چهار رابطهٔ کوولانت را تشکیل

داده است. اگر رابطه‌ها را به یک خط افاده نماییم، فورمول ساختمانی زیر حاصل می‌شود:



دراین فورمول رابطهٔ دوگانه نمایان گر چهارالکترون مشترک بین کاربن وآکسیجن است؛ بنابراین قاعدهٔ اکتیت رعایت شده است.



فعالیت

ساختمان لیویس مالیکول‌های زیر را ترسیم نمایید:

الف - کاربن دای اکساید (CO_2) ب- کاربن ترا کلوراید (CCl_4) ج - امونیا (NH_3)

هایبریدیزیشن (Hybridization)

طوریکه در بالا مطالعه گردید، اتوم‌های کاربن رابطهٔ یگانه، دوگانه و سه گانه را تشکیل داده می‌توانند، باید دانسته شود که چطور این رابطه‌ها تشکیل می‌گردند؟ کدام نوع اوربیتال‌ها در تشکیل آن‌ها دخیل اند؟ به خاطر جواب به سؤالات بالا اوربیتال‌های هایبرید شده را مطالعه می‌نماییم.

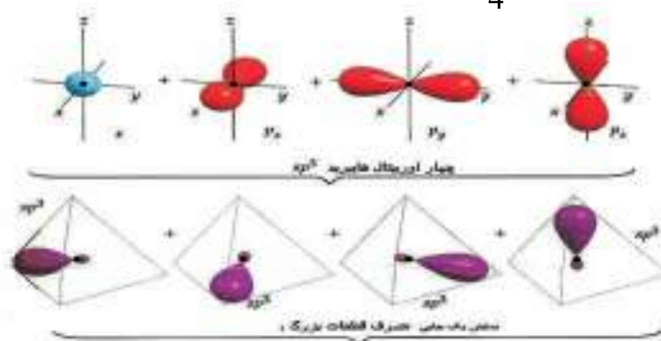
کلمه Hybrid دریونانی به معنی اختلاط خون بوده، یعنی نسلی که از دو نسل مختلف تشکیل شده باشد ومفهوم امتزاج یا اختلاط را می‌رساند. دراینجا منظور ازاختلاط دو و یا چندین اوربیتال اتومی مختلف بوده که دو ویا چندین اوربیتال هایبریدی جدید را به میان می‌آورد.

الکترون‌های ولانسی اتوم‌های عناصر کیمیاوی می‌تواند دراوربیتال s, p, d, f وغیره موجود باشد که دراین صورت تمام اوربیتال‌های مذکور از لحاظ انرژی هم ارزش نبوده و روابط آن‌ها نیز هم ارزش نمی‌باشد؛ لاکن تجربه به اثبات رسانیده که در مالیکول‌ها، اتوم‌های مرکزی آن‌ها دارای اوربیتال‌های مختلف ولانسی (s، p، d .....) بوده وازلحاظ رابطه هم ارزش می‌باشند، این مطلب توسط علما هریک Cleyster و Pamling توضیح گردید. علمای مذکور ارائه داشته اند: اوربیتال‌های که ازلحاظ انرژی اختلاف زیادی نداشته ودرعین قشر اصلی واقشار اخیر اتوم‌ها قرارداشته باشند، مطابق به تعداد اولی شان با هم Hybridization نموده وبه تعداد اولی خود اوربیتال‌های هایبرید شده را تولید می‌نماید که دریک سطح انرژی قراردارند وعین ساختمان ابر الکترونی را دارا می‌باشند. این اوربیتال‌ها به سمت تشکیل رابطه، کش شده وتــداخل آن‌ها اعظمی بوده، زمینهٔ تشکیل روابط مساعد می‌گردد. درهایبریدیزیشن اوربیتال‌های اتومی یک مقدار انرژی به مصرف رسیده؛ بنابراین همچواوربیتال‌ها بی ثبات به نظرمیرسند؛ اما دراثنای تشکیل رابطه انرژی را ازدست داده، ثبات لازمه را حاصل می‌نمایند.

گر چه اتوم کاربن تنها دارای دو الکترون تاقه در قشر ولانس است؛ اما چهار رابطه را با اتوم‌های هایدروجن تشکیل داده می‌تواند، به این معنی است که اتوم کاربن چهار اوربیتال‌های نیمه پُر شدهٔ الکترونی خود را در تشکیل رابطه با اتوم‌های هایدروجن به کار برده است. برای تشریح تشکیل چهار رابطهٔ کاربن، تیوری تشکیل رابطه واضح می‌سازد که چهار اوربیتال ولانسی کاربن (**2s,2p**) باهمدیگر

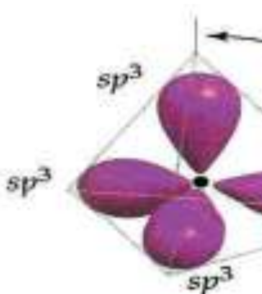
مخلوط گردیده، باعث تشکیل چهار اوربیتال که دارای عین شکل و انرژی اند، تشکیل می گردند.

sp^3 هایبریدیزیشن: این نوع هایبریدیزیشن را اتوم‌های کاربن در هایدروکاربن‌های مشبوع دارا بوده وطوری است که یک اور بیتال s با سه اوربیتال p درنتیجهٔ جذب انرژی باهم مختلط گردیده و چهار اوربیتال هایبرید شده sp^3 را تشکیل می‌دهند که مقابل به رأس‌های چهاروجهی بوده و زاویه بین آنها 109.5° درجه است، این هایبریدیزیشن را می‌توان در مالیکول، CH_4، CCl_4 و غیره ملاحظه کرد. سهم s در sp^3 $\frac{1}{4}$ و سهم p در آن $\frac{3}{4}$ است.

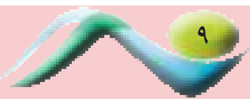


شکل (1 - 6) هایبرید Sp^3

برای کسب معلومات بیشتر در بارهٔ نوع هایبریدیزیشن، تشکیل CH_4 را به صورت مفصل مطالعه می کنیم. تشکیل رابطه در میتان باعث به میان آمدن چهار رابطهٔ معادل $C-H$ و تشکل (tetrahedral) چهاروجهی درمالیکول آن می گردد. ترتیب الکترونی قشر ولانسی اتوم کاربن تتراهایدرال و زاویهٔ ولانسی آن در شکل ذیل نشان داده شده است:



شکل (1 - 7) هایبرید اتوم کاربن و تشکیل مالیکول میتان



شما پیش از این شکل اوربیتال هیبرید را مشاهده کردید و در بارهٔ موقعیت چهار اوربیتال در فضای اطراف هسته اتوم کاربن معلومات حاصل کردید و دیدید که چهار اوربیتال هیبرید در چهار کنج تیتراهیدرال که زاویه بین اوربیتال‌ها $109.5°$است، قرار دارد.

اوربیتال‌های هیبرید sp^3باعث جداشدن اعظمی اوربیتال‌ها از همدیگر گردیده و رابطه‌ها ازیکدیگر فاصلهٔ اعظمی دارند. وقتیکه اوربیتال‌های $1s$چهار اتوم هایدروجن با چهار اوربیتال sp^3 کاربن تداخل مستقیم می‌نمایند، یک مالیکول تتراهیدرال با چهار رابطهٔ معادل $C-H$ (شکل 1 - 7) تشکیل می گردد که با ساختمان CH_4 که در تجربه ثابت گردیده، مطابقت دارد.

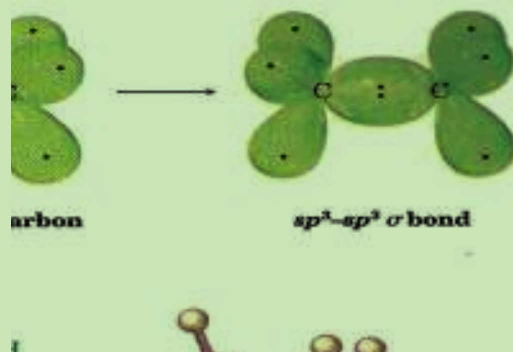
شکل (1 - 7) تداخل مستقیم اوربیتال‌های sp^3با چهار اوربیتال $1s$اتوم‌های هایدروجن و شکل تترا هیدرال CH_4 را نشان داده و هایبریدیزیشن sp^3رابرای تشریح دیگر مرکبات عضوی وغیرعضوی از قبیل NH_3 و H_2O به کار می‌برد.



فعالیت: تشکیل رابطه در ایتان

سامان و مواد مورد ضرورت: یک سیت مودل‌های مالیکولی

شما دراین فعالیت ساختمان لیویس مالیکول ایتان را در شکل ذیل ملاحظه نموده، به سؤالات زیر جواب ارائه نمایید:



شکل (1 - 8) تداخل مستقیم اوربیتال‌های هایبرید شدهٔ ایتان

1 – تعداد رابطه‌ها دراطراف هر کاربن چند است؟

2 – هایبریدیزشن هراتوم کاربن چه نوع است؟

3 – ترتیب سه بعدی اتوم‌ها در اطراف هر اتوم کاربن چگونه است؟

4 – یک مودل ایتان را بسازید.

5 – دو اربیتال که در اثر تماس آن‌ها رابطه بین کاربن و کاربن در ایتان به وجود می‌آید چه نام دارد؟

هر اتوم کاربن دارای چهار رابطه بوده که با دیگر اتوم‌ها رابطه برقرارنموده و شکل تتراهیدرال را تشکیل می‌دهد. برای تشکیل چهار رابطه، هر اتوم کاربن، چهار اوربیتال هایبرید sp^3 خود را به کاربرده وازتداخل مستقیم آن‌ها با اوربیتال‌های اتوم‌های دیگر، رابطه سگما (Sigma) (σ) تشکیل می گردد که باعث تشکیل رابطه‌ها به شکل تتراهیدرال در اطراف هر اتوم کاربن می گردد.در اینجا سوال پیدا می‌شود که آیااتوم کاربن دیگر نوع هیبریدیزشن را در تشکیل رابطه به کار برده می‌تواند؟جواب سؤال را توضیحات ذیل ارایه می کند.

sp^2 هایبریدیزشن: در این نوع هایبرید یک اوربیتالs ودو اوربیتا لp با هم امتزاج نموده، درنتیجه سه اوربیتال هایبرید شدۀ sp^2 را تشکیل می‌دهند، این اور بیتال‌ها در یک سطح قرار داشته که سهم s در هر اوربیتال sp^2 مساوی به $\frac{1}{3}$ واز p $\frac{2}{3}$ می‌باشد، زاویۀ ولانسی دربین این اوربیتال‌ها 120° درجه است.

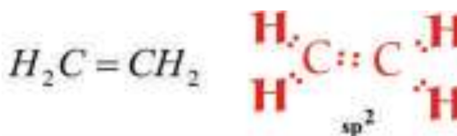
شکل (1 – 9) هایبرید sp^2

هایبرید sp^2 را اتوم‌های کاربن درهایدروکاربن‌های غیرمشبوع فامیل ایتلین دارا اند. درمالیکول BF_3 اتوم بورون هایبرید sp^2 را دارا است:

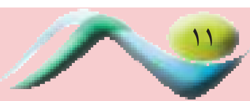
شکل (1 - 10) sp^2 هایبرید اتوم بورون در BF_3:

در هایبریدیزیشن اوربیتال‌های نیمه پرشده ویا اوربیتال‌های پرشده مکمل سهم داشته، مالیکول اوربیتال را تشکیل می‌دهد؛ در هایبریدیزیشن نه تنها اوربیتال‌هایs وp سهم گرفته؛ بلکه اوربیتال‌های d وf نیز سهیم می‌باشند.

هایبریدیزشن sp^2 در مرکبات کاربن که باعث تشکیل رابطۀ دوگانه می گردند، موجوداست. ساده ترین مالیکول عضوی که دارای رابطۀ دوگانه بین دو اتوم کاربن است، عبارت از مرکب ایتلین بوده که دارای ساختمان لیویس ذیل می‌باشد:



شکل (1 - 11) ساختمان لیویس در مالیکول ایتلین

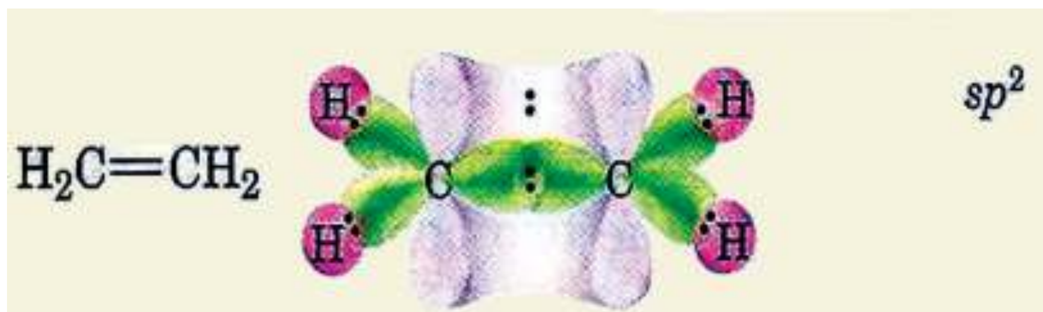


تجربه نشان می‌دهد که مالیکول ایتلین دارای ساختمان مسطح بوده و زوایای رابطه وی در آن در حدود 120° است.

هایبریدیزیشن بین دو اتوم کاربن در مرکب ایتلین چه نوع است؟

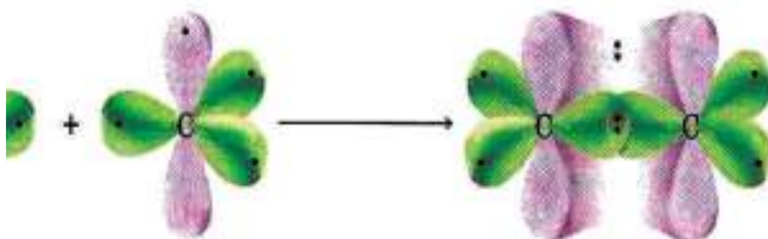
در ساختمان لیویس ایتلین دیده می‌شود که هر اتوم کاربن با یک اتوم دیگر کاربن رابطه بر قرار نموده است. سه اوربیتال هیبرید شده برای تشکیل رابطه‌های هراتوم کاربن با سه اتوم دیگر در اطراف آن (یک اتوم کاربن و دو اتوم‌هایدروجن) ضرورت است؛ ازاین سبب باعث تشکیل هایبریدیزیشن sp^2 می گردد.

شکل فضای اوربیتال‌های sp^2به اطراف اتوم کاربن چطور است؟ هر سه اوربیتال مذکور در یک سطح قرار داشته و زوایای بین آنها 120°است، طوریکه اوربیتال p هایبرید ناشده به شکل عمود بالای سطح قرار داشته که در شکل (1 - 12) نشان داده شده است.



شکل (1 - 12) تشکیل رابطهٔ مرکب ایتلین دو اوربیتال هیبرید sp^2

درتشکیل روابط در مرکب ایتلین دو اوربیتال هیبرید sp^2دو اتوم کاربن هریک با دو اتوم‌هایدروجن رابطه برقرار نموده و دو رابطهٔ $C-H$را تشکیل می‌دهد. یک هیبرید اوربیتال sp^2باقیمانده در هر اتوم کاربن با همدیگر تداخل مستقیم نموده و باعث تشکیل رابطهٔ σدر بین دو اتوم کاربن گردیده طوری‌که شما پیش از این در تشکیل رابطهٔ ایتلین مشاهده نمودید، رابطهٔ دوم در بین دو اتوم کاربن در اثر تداخل جانبی اوربیتال‌های الکترونی هایبرید ناشدهٔp آن‌ها به وجود می‌آید که در شکل (1 - 13) نشان داده شده است:



شکل (1 - 13): تشکیل رابطه‌ها با استفاده از اوربیتالها در مرکب ایتلین

از تداخل جانبی اوربیتال‌هایp در بین دو اتوم کاربن رابطهٔ به میان می‌آید که به نام رابطهٔ پای (π) یاد می‌شود. الکترون‌های اوربیتال p_z غیر هابیرید شدهٔ دو اتوم کاربن در قسمت بالا و پایین سطح

مالیکول با همدیگر شریک شده، رابطهٔ πرا تشکیل می‌دهند. همیشه یک رابطهٔ دوگانه شامل یک رابطهٔ σ و یک رابطهٔ πمی‌باشد. رابطهٔ πاز تداخل جانبی اوربیتال‌های غیر هایبرید شدهٔ p_zتشکیل می گردد(شکل 1 - 13 را ملاحظه نمایید).



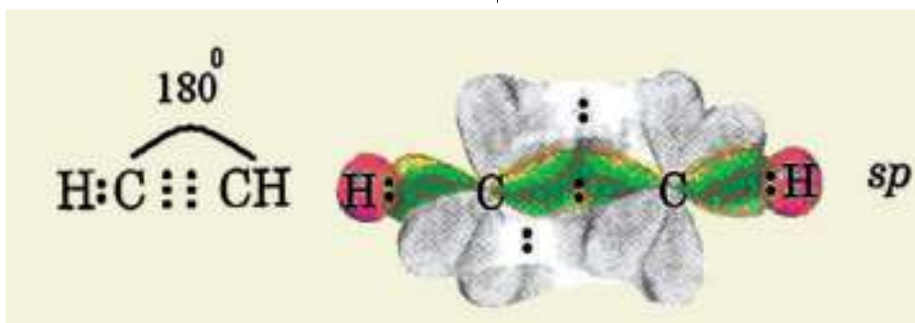
فکر کنید

به نظر شما رابطهٔ σقوی و مستحکم است ویا اینکه رابطهٔ π تشریح کنید.

***sp* هایبرید:** در فوق مطالعه نمودید که چطور می توانیم با استفاده از هایبریدیزیشن sp^2 رابطهٔ دوگانه بین دو اتوم کاربن را توضیح نماییم، حالا می آموزیم که چطور با استفاده از هایبریدیزیشن sp می توانیم رابطهٔ سه گانه را بین دو اتوم کاربن توضیح نماییم؛ دراین نوع هایبرید یک اوربیتال s ویک اوربیتال p با هم امتزاج نموده، درنتیجه هایبرید sp ($sp-hybrid$) تشکیل می گردد که زاویه ولانسی روابط 180°بوده، مثال آن را می توان هایبرید sp عناصر Hg , Cd , Zn , Be درمرکبات هلوجنیدها ارائه کرد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که Cd, Zn, Be ، Hg هایبرید sp را درهلوجنیدها دارا بوده و مرکبات آن‌ها دارای ساختمان هندسی خطی می‌باشد. سهم s و p هر یک $\frac{1}{2}$ است.

شکل (1 - 14) هایبرید sp:

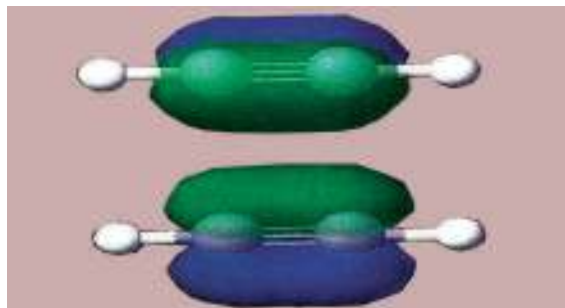
هایبرید sp وتشکیل رابطه سه گانه را در مرکب استلین (C_2H_2) که ساده ترین مرکب عضوی است، با ساختمان لیویس آن قرار ذیل مطالعه می‌نماییم:



شکل (1 - 15) مرکب استلین با ساختمان لیویس آن

طوریکه در شکل دیدید، استلین یک مالیکول خطی بوده که زاویهٔ رابطهٔ آن مساوی به 180° است.

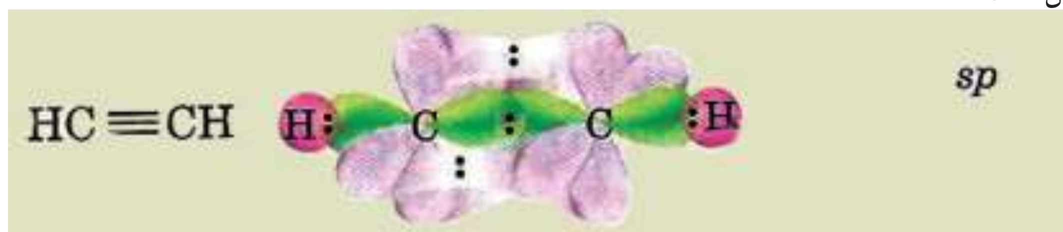
کدام نوع هایبریدیزشن در اتوم‌های کاربن مرکب استلین موجود است؟ هر اتوم کاربن در مالیکول استلین به دو اوربیتال هایبرید ضرورت دارد که بین هم و اتوم‌هایدروجن رابطه‌ها را برقرار نمایند:



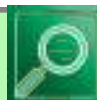
شکل (1 - 16) هایبرید **sp** دو اتوم کاربن در استلین

در شکل 1 - 16 موقعیت اوربیتال‌ها در اتوم کاربن وهایبریدیزیشن **sp** ملاحظه می‌گردد که دو اوربیتال **sp** حالت خطی داشته و زاویهٔ 180° را تشکیل می‌دهند. در حالیکه دو اوربیتال هایبریدیزشن ناشدهٔ هریک از اتوم‌های کاربن بالای همدیگر و بالای خطی که دو اوربیتال **sp** را ارتباط می‌دهد، عمود واقع می‌باشد.

برای تشکیل استلین، یک هایبرید اوربیتال **sp** هر اتوم کاربن با یک اوربیتال 1S اتوم‌های هایدروجن تداخل مستقیم نموده و رابطهٔ **C – H** را برقرار می‌نمایند. دو اوربیتال **sp** باقیمانده در دو اتوم کاربن تداخل مستقیم نموده رابطهٔ σ را در بین دو اتوم کاربن تشکیل می‌دهند و دو الکترون هریک از اتوم‌های کاربن که در اوربیتال‌های غیر هایبرید شدهٔ p قرار دارند، از تداخل جانبی و موازی این اوربیتال‌ها با همدیگر دو رابطهٔ π را در بین اتوم‌های کاربن در مالیکول استلین به وجود می‌آورند که در شکل ذیل نشان داده شده است:

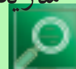


شکل(1 - 17) تشکیل رابطه‌ها در اسیتلین با استفاده از اوربیتال‌های هایبرید شدهٔ



فعالیت

بادرنظر داشت ساختمان مالیکولی مرکبات وترسیم آنها، هایبریدیزیشن آکسیجن را درمالیکول آب وهایبریدیزیشن اتوم‌های کاربن شماره 1 - 4 را درمالیکول $\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}=\overset{1}{C}H_2$ مشخص سازید.



فعالیت

شکل فضایی مالیکول SO_3 را تحریر وبه سوالات ذیل جواب ارائه نماید.

1 - چند جوره‌های الکترونی اتوم سلفر را احاطه می‌نماید



خلاصهٔ فصل اول

• کیمیای عضوی عبارت از کیمیای مرکبات کاربن، هایدروجن و مشتقات آن است.

• کاربن دارای ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^2$ بوده واتوم کاربن به حالت تحریک ساختمان الکترونی $1S^2\ 2S^1\ 2P^3$ را دارا است

• برای پوره کردن حالت هشت الکترونی(octate) قشر الکترون‌های ولانسی، اتوم کاربن چهار الکترون ولانسی خود را با دیگر اتوم‌ها به شمول دیگر اتوم‌های کاربن شریک ساخته، در نتیجه ولانس کاربن چهار است.

• اتوم‌های کاربن می‌تواند رابطهٔ یگانه، دوگانه و سه گانه را تشکیل دهند.

• Hybridization عبارت ازاختلاط دوویا چندین اوربیتال اتومی مختلف بوده که دو ویا چندین اوربیتال هایبریدی جدید را به میان می‌آورند.

• sp^3 هایبریدیزیشن: این نوع هایبریدیزیشن را اتوم‌های کاربن در هایدروکاربن‌های مشبوع دارا بوده و طوری است که یک اور بیتالs با سه اوربیتالp درنتیجهٔ جذب انرژی باهم مختلط گردیده و چهار اوربیتال هایبرید شده sp^3 را تشکیل می‌دهند.

• sp^2 هایبریدیزیشن: در این نوع‌ها یبریدیزیشن یک اوربیتالs ودو اوربیتا لp با هم امتزاج حاصل نموده، در نتیجه سه اوربیتال هایبرید شدهٔ sp^2 را تشکیل می‌دهند.

• sp هایبرید: دراین نوع هایبرید یک اوربـــیتالs ویک اوربیتالp با هم امتـــزاج نموده، درنتیجه هایبرید sp تشکیل می گردد.

• اتوم‌های کاربن می‌تواند زنجیرهای کاربنی، زنجیرهای منشعب و حلقه‌ها را با همدیگر تشکیل دهند.

• رابطه سگما: اگرپوشش ابرهای الکترونی به امتداد خطی که هسته‌های دو اتوم را وصل می‌سازد، صورت بگیرد، یعنی تداخل اوربیتال‌ها مستقیم واعظمی باشد رابطه مستحکم بوده و به نام رابطه سگما (σ) یاد می‌شود

• رابطه π: رابطه بین دو اتوم درمالیکول‌ها می‌تواند دوگانه ویا سه گانه باشد. این نوع رابطه توسط بیشتراز یک جوره الکترون‌ها تشکیل می گردد؛ به طور مثال: در مالیکول آکسیجن رابطه بین دو اتوم آکسیجن دوگانه و در مالیکول نایتروجن رابطه بین دو اتوم آن سه گانه است. اگر تداخل اوربیتال‌های اتومی جانبی باشد؛ یعنی پوشش ابرالکترونی اوربیتال‌های p جانبی بوده باشد وبالای محور x عمود قرارگیرد، این رابطه تشکیل شده به نام رابطه π یاد می‌شود.

• رابطهٔ دوگانه متشکل از یک رابطهٔ سگما (σ) و یک رابطهٔ π ورابطهٔ سه گانه متشکل از یک سگما (σ) و دو پای (π) می‌باشد.

سؤالات فصل اول

سؤالات چهار جوابه

1 - اتوم کاربن در حالت تحریک قرارداشته وساختمان الکترونی ------ را دارا است:

الف - $1S^2 2S^2 2P^2$ ب- $1S\ 2S^1 2P^3$ ج- $1S^2\ 2S^1 2P^3$ د- $1S\ 2S^1 2P^2$

2 - نصف طول عمر $^{14}_{6}C$ --- سال است ودرنتیجه تشعشع ---- به نایتروجن مبدل می گردد:

الف- 5568، β^+ ب- 5730، $\bar{\beta}$ ج- 5580، γ د- 5580، α

3 - در تمام مرکبات عضوی هر اتوم کاربن -- - رابطه اشتراکی را با دیگر اتوم‌های کاربن یا اتوم‌های عناصردیگر؛ ازقبیل: هایدروجن، آکسیجن، نایتروجن و هلوجن‌ها تشکیل می‌دهد.

الف - دو رابطه ب - سه رابطه ج - چهار رابطه د - یک رابطه

4 - کاربن می‌تواند رابطه‌ها ی ------- دارا باشد

الف - یگانه، ب- دوگانه، ج - سه گانه د - هر سه جواب درست است.

5 - بین هر اتوم کاربن و هر اتوم‌هایدروجن یک رابطه موجود بوده که --- الکترون مشترک بین آن‌ها موجود می‌باشد.

الف - یک جوره ب - دو جوره ج-سه جوره د- چهار جوره

6 - Hybrid عبارت ازاختلاط دوویا چندین ---- مختلف بوده که دو ویا چندین اوربیتال ----جدید را به میان می‌آورد.

الف- اوربیتال اتومی، هایبریدی ب- اوربیتال مالیکولی، هایبریدی

ج -الف وب هردو د- هیچکدام

7 - اگر یک اور بیتال s با سه اوربیتال p درنتیجهٔ جذب انرژی باهم مختلط گردد، کدام اوربیتال هایبرید را تشکیل می‌دهند؟

الف - sp ب- sp^4 ج - sp^2 د- sp^3

8 - سهم s درهراوربیتال sp^2 مساوی به --- وزاویهٔ ولانسی دربین این اوربیتال‌ها----- است.

الف- $\frac{1}{3}$ و 120° ب- $\frac{2}{3}$ و 120° ج- $\frac{2}{3}$ و 180° د- $\frac{4}{5}$ و 180°

9 - اگریک اوربـــــیتال s ویک اوربیتال p با هم امتـــزاج نمایند کدام هایبرید حاصل می‌شوند؟

الف - sp ب - sp^2 ج - sp^3 د- spd،

10 - اگرتداخل اوربیتال‌ها مستقیم واعظمی باشد، رابطه مستحکم بوده و به نام رابطه ---- یاد می‌شود.

الف- سگما ب- σ ج - الف وب د - هیچکدام

11 - در مرکب $CH_3 - CH = CH = CH - C \equiv CH$ چند رابطهٔ π موجود است؟

الف – سه ب- چهار ج - پنج د - دو

سؤالات تشریحی

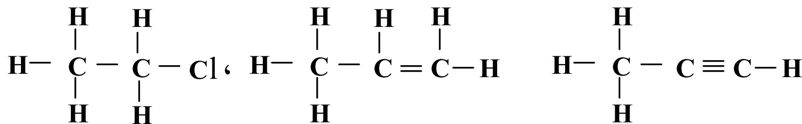
1 - چرا مالیکول‌ها با فورمول‌های CH_3 یا C_2H_5 موجود بوده نمی‌توانند؟

2 - چند اتوم‌هایدروجن با هر یک از اتوم‌های کاربن در اسکلیت کاربنی $C-C=C-C\equiv C$ ترکیب شده می‌تواند؟

3 - ساختمان لیویس و روابط خطی ایتایل الدیهاید (CH_3CHO) را رسم نمایید.

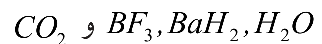
4 - ساختمان روابط خطی پروپین $(CH_3CH=CH_2)$ را با هایبریدیزیشن و زوایای روابط آن ترسیم نمایید.

5 - هایبریدیزیشن اتوم‌های کاربن را در مالیکول مرکبات ذیل مشخص سازید:



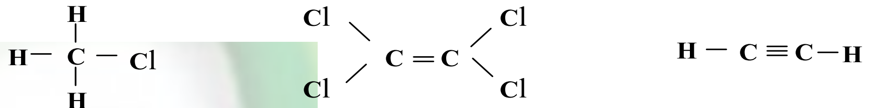
6 - با استفاده ازهایبریدیزیشن، تشکیل رابطه‌هارا درمرکب CCl_4 توضیح دهید.

7 - هایبریدیزیشن اتوم مرکزی را در مالیکول مرکبات ذیل توضیح دهید:



BF_3, BaH_2, H_2O و CO_2

8 - زاویهٔ رابطه وی در مالیکول‌های ذیل به صورت تقریبی چند خواهد بود؟



9- مودل مالیکول اسپرین را قرار ذیل به دقت ملاحظه نموده، فورمول مالیکولی آن را به اساس روابط خطی ترسیم و هایبریدیزیشن اتوم‌های کاربن را در آن مشخص سازید.

(در مودل اسپرین گلولهٔ نصواری اتوم کاربن، سرخ اتوم آکسیجن وسرخ مایل به سفید اتوم‌های هایدروجن را افاده می‌کند):

مالیکول اسپرین:



10 - در مرکبات ذیل چند رابطهٔ سگما وچند رابطهٔ پای موجود است؟ ساختمان لیویس آن را تحریر داشته وهم هایبریدیزیشن تمامی اتوم‌های کاربن را توضیح بدارید:



الف- 1,3 – butadiene   ب 1-pentyne –   ج - 1,2 - propadiene

فصل دوم

ساختمان مالیکولی وفورمول‌ها



مالیکول‌های مرکبات کیمیاوی از جمله مالیکول‌های مرکبات عضوی دارای ترکیب خاص مربوط به خود بوده واز اتوم‌های عناصر به اشکال مختلف و با قوه های مختلف تشکیل گردیده اند. مالیکول‌های مرکبات با ترکیب مختلف دارای اتوم‌های عناصر مختلف بوده که طرز روابط اتوم‌ها نیز به اشکال مختلف ملاحظه می گردند. باید بدانیم که مالیکول چیست و ساختمان مالیکول‌ها چه نوع است؟ مالیکول‌های مرکبات توسط کدام اشکال و سمبولها ارائه می‌شوند؟ فورمول چیست و کدام مشخصات مالیکول را ارائه می کند؟ فورمول‌ها چند نوع اند وچگونه تحریر می گردند؟ ایزومیری چیست وچطور مفهوم ایزومیری را توضیح کرده می‌توانیم؟ با مطالعۀ این فصل می‌توان به سؤالات فوق جواب ارائه کرد.

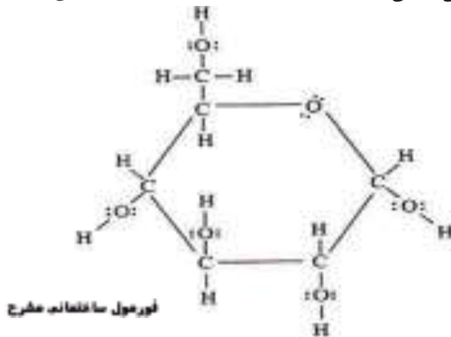
۲ –۱: فورمول مالیکولی

یک مرکب کیمیاوی را به طورمعمول توسط طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهندهٔ آن با ضرایب نسبتی که به نام ضرایب ستیکیومتری (Stoichiometry)نیز یاد می‌شود، نشان می‌دهند. به طور مثال: NaCl نشان دهندهٔ نمک طعام و H_2O نشان دهنده آب است که طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهنده با ضرایب نسبتی مرکبات را به نام فورمول مالیکولی یاد می‌نمایند. یک مالیکول آب از دو اتومهایدروجن و یک اتوم اکسیجن تشکیل گردیده است، به این اساس فورمول مالیکولی آب H_2O است.

فورمول مالیکولی را می‌توان به اساس تجزیه کیمیاوی تعیین نمود. دراین فورمول تعداد نسبتی اتومهای عناصر مختلف در یک مرکب نشان داده می‌شود.(کلمه تجربی درین جا به این معنی است که فورمول ارائه شده تنها به اساس مشاهده و اندازه گیری؛ یعنی تحلیل توصیفی ومقداری مشخص گردیده است). مالیکول گلوکوز دارای 6 اتوم کاربن، 12 اتومهایدروجن و 6 اتوم آکسیجن بوده و فورمول تجربی آن CH_2O است که تنها نسبت اتومهای کاربن، اتومهای هایدروجن و اتومهای آکسیجن را در مالیکول گلوکوز نشان می‌دهد. چون این نسبت‌ها همواره ساده ترین شکل یک ماده را آشکار می‌سازد، که این فورمول را به نام فورمول ساده نیز یاد می کنند.در شکل ذیل فورمول‌های گلوکوز به چندین شکل نشان داده شده است:

$C_6H_{12}O_6$ فورمول مالیکولی

CH_2O فورمول تجربی



شکل (2 - 1): فورمول‌های گلوکوز

فورمول‌های تجربی

در جدول زیر مثال‌های فورمول تجربی و مالیکولی ارائه شده است:

جدول (2 - 1): مقایسهٔ فورمول تجربی و مالیکولی

مرکب	فورمول ساده	فورمول مالیکولی	کتلهٔ مالیکولی	طرز نمایش
فارم الدیهاید	CH_2O	CH_2O	30.03	
اسیتیک اسید	CH_2O	$C_2H_4O_2$	60.06	
گلوکوز	CH_2O	$C_6H_{12}O_6$	180	

برای این که فورمول سادهٔ و مالیکولی مرکبات را به درستی تحریر و دریافت نموده باشیم، لازم است تا تحلیل توصیفی و مقداری مرکب را بدانیم. با دانستن تحلیل توصیفی و مقداری مرکب می‌توان فورمول تجربی آن را قرار مواد ذیل تحریر و دریافت کرد:

1 - کمیت‌های مقداری هرعنصر راکه دراثر انالیز(تجزیه) حاصل شده است، به مول تبدیل می کنیم.

2 - مقدار مول‌های هر عنصر تشکیل دهندهٔ مرکب را که قرار مادهٔ 1 حاصل نمودیم، به گونهٔ دقیق ملاحظه نموده، کمیت کوچک آن‌ها را برملا می‌سازیم، سپس تمام کمیت مولی عناصر متشکله مالیکول مرکب مطلوب را تقسیم بر همین کمیت کوچک مولی نموده، ارقام بدون واحدهای قیاسی حاصل می‌شود.

3 - کمیت‌های رقمی که طبق مادهٔ 2 حاصل می گردد، به گونهٔ دقیق مطالعه شده، در صورتی که اعداد تام باشد، ضرایب اتوم‌های عناصر متشکله مالیکول مرکب را در فورمول ساده نشان داده و اگر ارقام تام نباشند، آن‌ها را به طریقه روندااف و یا ضرب نمودن کوچکترین عدد تام، به اعداد تام تبدیل نموده، این اعداد تام نسبت اتومی عناصر را در فورمول ساده افاده می کند، ارقام نسبتی عناصر را با درنظر داشت طرز تحریر درست فورمول مالیکولی به سمبول‌های عناصر کیمیاوی ضمیمه ساخته، فورمول ساده حاصل می‌شود.

4 - غرض تحریر درست فورمول مالیکولی مرکب، علاوه از داشتن تحلیل توصیفی و مقداری باید کتلهٔ مالیکولی مرکب نیز معلوم باشد، بدین اساس با در نظر داشت تحلیل توصیفی و مقداری قرار مواد فوق فورمول ساده را دریافت و کتلهٔ مالیکولی مرکب مطلوب را به کتلهٔ مالیکولی نسبتی فورمول ساده تقسیم و عدد تام حاصل خواهد شد که این عدد را به نسبت عناصر در فورمول ساده ضرب نموده ودر نتیجه فورمول مالیکولی مرکب حاصل می گردد:

$$n = \frac{\text{کتلهٔ فورمول مالیکولی}}{\text{کتلهٔ فورمول تجربی}}$$

مثال اول: به مقدار 7.2g یک مرکب عضوی با اکساید مس در نل امتحانی حرارت داده شده است و در نتیجه 10.52 گرام کاربن دای اکساید و 4.32گرام بخارات آب حاصل گردیده است، اگر به مقدار 1.8 گرام آن در50 گرام آب حل گردد، محلول حاصل به حرارت $-0.37^\circ C$ منجمد می گردد، فورمول سادهٔ مرکب مذکور را تحریر دارید.

حل: فیصدی کاربن‌دای‌اکساید

مادهٔ عضوی — کاربن‌دای‌اکساید

$$\left.\begin{matrix} 10.52g\,CO_2 & - & 7.2g \\ x & - & 100 \end{matrix}\right\} \qquad x = \frac{10.52g \cdot 100}{7.2g} = 146.11\%$$

فیصدی کاربن:

$$\left.\begin{matrix} 44g\,CO_2 & - & 12gC \\ 146.11gCO_2 & - & x \end{matrix}\right\} \qquad x = \frac{146.11gCO_2 \cdot 12gC}{44CO_2} = 40\%C$$

فیصدی آب:

مقدار آب　مادهٔ عضوی

$$\left.\begin{array}{lll} 4.32gH_2O & - & 7.2g \\ x & - & 100 \end{array}\right\} \quad x=\frac{4.32g\cdot 100}{7.2g}=60\%$$

فیصدی هایدروجن:

$$\left.\begin{array}{lll} 18gH_2O & - & 2gH \\ 60gH_2O & - & x \end{array}\right\} \quad x=\frac{6.6g\cdot 100}{7.2}=6.67\%$$

فیصدی اوکسیجن:

$$\left.\begin{array}{lll} 18gH_2O & - & 16gO \\ 60gH_2O & - & x \end{array}\right\} \quad x=\frac{60gH_2O\cdot 16gO}{18H_2O}=53.3\%$$

فیصدی عناصر را به مول آن تبدیل می‌نماییم بعد از آن تمام مول‌ها تقسیم کوچکترین آن نموده تا نسبت اتم ها (فورمول ساده) به دست آید.

$C=40g/12g\cdot mol^{-1}=3.33mol$

$H=6.66/1g\cdot mol^{-1}=6.66mol$

$O=53.3/16g\cdot mol^{-1}=3.3mol$

$C=3.33mol/3.33mol=1$

$H=7mol/3.33mol=2$

$O=3.3mol/3.33mol=1mol$

$$\left.\begin{array}{l} C=1 \\ H=2 \\ O=1 \end{array}\right\} CH_2O$$ فورمول ساده

از صنف یازدهم می‌دانیم که $\mathbf{\Delta t=K\cdot C_m=K\cdot\frac{m\cdot 1000g\cdot molal}{M\cdot m'}}$ است ازاین جا داریم که:

$M=K\cdot\frac{m\cdot 1000g\cdot molal}{\Delta t\cdot m'}$

$M=1.85\frac{CKg}{mol}\cdot\frac{1.8g\cdot 1000g\cdot molal}{0.37C^\circ\cdot 50g}=180$

$M=180$

پس فارمول حقیقی از روی کتله مالیکولی دریافت می گردد.

$M(CH_2O)n=180$

$(12+1\cdot 2+16)n=180$

$(30)n=180\Rightarrow n=\frac{180}{30}=6$

$(CH_2O)n=(CH_2O)6\Rightarrow C_6H_{12}O_6$

مشق وتمرین کنید

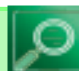
تحلیل توصیفی ومقداری یک مرکب عضوی نشان داده است که در ترکیب آن به مقدار 6g کاربن و1.2gهایدروجن شامل است، فورمول بسیط آن را تحریر نمایید.کتلهٔ مالیکولی آن72 است، فورمول مالیکولی آن را دریافت کنید.

فورمول مالیکولی الکان‌ها

فورمول مالیکولی مرکبات را به زبان کیمیاوی معرفی می‌نماید. فورمول نه تنها نوع اتوم‌ها را در مالیکول نشان داده ؛ بلکه تعداد وانواع اتوم‌ها را نیز نشان می‌دهد.میتان ساده ترین هایدروکاربن الکان بوده و دو مرکب دیگر الکان‌ها عبارت از ایتان C_2H_6 وپروپان C_3H_8 می‌باشد .آیا می‌توانید فورمول الکان دارندهٔ چهار کاربن را تحریر نمایید؟ برای این کار از فورمول سه الکان اولی کمک گرفته ورابطه بین تعداد اتوم‌های کاربن وهایدروجن را در هریک آن دریافت نمایید؛ بنابر این تمامی الکان‌ها دارای فورمول عمومی C_nH_{2n+2} اند، در این فورمول n تعداد اتوم‌های کاربن را در هر الکان نشان می‌دهد.

جدول (2 - 3) تعیین فورمول عمومی الکان‌ها C_nH_{2n+2}

$C_4H_?$	C_3H_8	C_2H_6	CH_4
تعداد C=4	تعداد C=3	تعداد C=2	تعداد
تعداد H=2(4)+2=10	تعداد H=2(3)+2=8	تعداد H=2(2)+2=6	تعداد H=2(1)+2=4



فعالیت

فورمول مالیکولی الکان‌های را دریافت کنید که تعداد کاربن آن قرار جدول زیر بوده باشد:

10	9	8	7	6	5	تعدادکاربن (n) هر الکان
						فورمول مالیکولی

۲ – ۲: فورمول‌های ساختمانی

فورمول‌های مالیکولی مرکبات برای ما نشان می‌دهد که کدام عناصر در ترکیب یک مرکب شامل است و تعداد اتوم‌های آن چه تعداد است؛ اما برای این که بدانیم اتوم‌های عناصر متشکلهٔ مالیکول‌های مرکبات چطور باهم متوصل شده اند، باید فورمول ساختمانی آنهارا نوشته کرده بتوانیم. فورمول‌های ساختمانی معلومات زیادی را درمورد مالیکول مرکب برای ما ارائه می کند و موقعیت اتوم‌هارا در مالیکول‌ها برای ما نشان می‌دهد.

فورمول‌های ساختمانی علاوه از نوع، تعداد اتوم‌های هر عنصر، شیوهٔ اتصال اتوم‌ها را بایکدیگر نیز نشان می‌دهد.

فورمول‌های تجربی، مالیکولی وساختمانی دو مالیکول هریک مرکب ایتایل الکول و دای میتایل ایتر راکه در جدول (2 - 2) درج است، باهم مقایسه نمایید. نوع وتعداد اتوم‌هادر هردو مالیکول مرکبات یکسان بوده؛ اما طرز روابط اتوم‌ها و ساختمان آن‌ها از هم فرق دارد. همین فرق کوچک ساختمانی باعث تفاوت خواص کیمیاوی آن‌ها گردیده است.دای میتایل ایتر گازی است که در یخچال‌ها به کار رفته ومادهٔ بی هوش کننده می‌باشد؛ اما ایتانول مایعی است که به حیث محلل مواد عضوی در صنعت از آن استفاده می گردد ویک ماده‌یی نشه آور بوده، به انسان بی خودی را بار می‌آورد. فورمول‌های ساختمانی آن‌ها مانند ساختمان‌های لیویس است ویک خط کوتاه نمایانگر یک رابطهٔ ساده می‌باشد که تصور یک، یک الکترون در انجام‌های این خط متصور است.

مرکباتی که دارای عین ترکیب مالیکولی بوده؛ اما فورمول ساختمانی شان از هم فرق داشته باشند، به نام ایزومیر یکدیگر یاد می‌شوند.

جدول (2-2): مقایسهٔ خواص ایتانول و دای میتایل ایتر

مرکب	فورمول ساده	فورمول مالیکولی	فورمول ساختمانی	نقطهٔ غلیان	کثافت
ایتانول	C_2H_6O	C_2H_6O	$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-H$	**78°C**	**$0.816 g/cm^3$**
دای میتایل ایتر	C_2H_6O	C_2H_6O	$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$	**−24.5°C**	**$0.661 g/cm^3$**

۲ - ۳: طرز نوشتن فورمول‌های ساختمانی

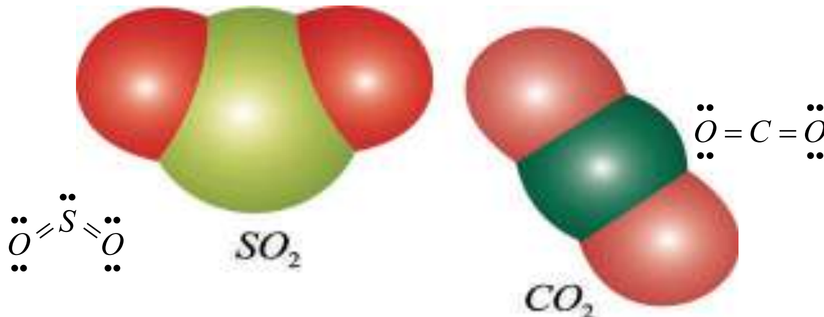
چطور می‌توان اشکال هندسی مالیکول‌ها را پیشبینی کرد وآن را نوشت؟

تاحال مطالب زیادی را درمورد ساختمان مالیکول‌ها آموختید؛ اما جهت گیری سه بعدی یا ساختمان هندسی مالیکول‌ها را مطالعه نکرده اید. اشکال هندسی مالیکول‌ها عامل بسیار مهمی در تعیین خواص کیمیاوی آن‌ها است. مالیکول‌های ساده دارای شکل هندسی ساده اند مالیکول‌های دو اتومی مانند مالیکول هایدروجن دارای یک شکل ساده بوده که قرار ذیل نمایش داده شده است؛ اما مالیکول‌های که بیشتر از دواتوم را دارند، دارای اشکال هندسی مغلق بوده و باید معلومات زیادی ارائه گردد:



شکل (2-2) مالیکول‌های دو اتومی مانند مالیکول هایدروجن

به صورت عموم بین فورمول مالیکولی یک مرکب و شکل هندسی آن رابطهٔ روشـــن موجود نیست؛ به طور مثال: دو مالیکول مرکبات هر یک کاربن دای اکساید (CO_2) و سلفردای کساید (SO_2) را در نظر می‌گیریم، در هر دو مرکب سه اتوم موجود است که دو اتوم آن آکسیجن است؛ اما مالیکول‌های این دو مرکب دارای اشکال مختلف هندسی اند، مالیکول CO_2 خطی ومالیکول SO_2 خمیده است چرا؟ جواب این سؤال را می‌توان در ساختمان الکترون‌های ولانسی، به گونهٔ خاص جوره الکترون‌های آزاد اتوم‌های آن‌ها جستجو کرد:



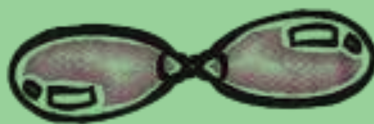
شکل (2 - 3): مودل ساختمان مالیکول کاربن دای اکساید و سلفر دای اکساید

یکی از نظریاتی که برای پیشبینی اشکال هندسی مالیکول‌ها ارائه شده است، عبارت از نظریهٔ قوهٔ دافعهٔ جفت الکترون‌های قشرولانسی (Vaoleance shell Electronpairs Repulsion) اســـت که به (VSEPR) ارائه می‌گردد. مطابق به این نظریه، قوه‌های دافعهٔ الکتروستاتیکی موجود بین جفت الکترون‌های رابطه‌یی ویا نارابطه‌یی در یک مالیکول سبب می‌شود تا این الکترون‌ها تا حد امکان از هم فاصله گرفته و جهت داشته باشد واین جهت گیری جفت الکترون‌ها طـــوری اســـت که پایدار ترین ساختمان هندسی را به مالیکول فراهم می‌کند. ساختمان خاصی از اتوم‌ها که باعث می‌شود تا بین جوره الکترون‌های رابطه‌یی وغیر رابطه‌یی مالیکول‌ها کمترین دفع موجود باشد، به نام ساحهٔ الکترونی یاد می‌شود و عبارت از ساحهٔ اطراف اتوم مرکزی است که الکترون‌ها صرف نظر از تعداد درآنجا موجود باشد. به اساس این تعریف رابطه‌های یگانه، دوگانه وسه گانه یک ساحه به شمار می‌رود.

فعالیت

برای نشان دادن شکل هندسی مالیکول‌ها می‌توان از پوقانه‌های باد دار استفاده کرد. چندین پوقانه را تهیه وتجارب زیر را انجام دهید:

1 - ابتدا دو پوقانهٔ کوچک را به عین اندازه باد پر نمایید، سپس با استفاده از نخ سر پوقانه‌ها رابا همدیگر طوری بسته کنید که باهم نزدیک بوده؛ اما آزاد باشند. پوقانه‌ها را روی پارچهٔ ابریشمی مالش داده تا چارج برقی حاصل نمایند؛ سپس آن‌ها را روی میز رها نمایید تاحالت ثابت را به خود اختیار کنند، پوقانه‌ها کدام یک از حالت‌های زیر را به خود اختیار خواهد کرد؟





شکل (2 - 4)

2 – اگر در آزمایش فوق سه پوقانه را به کار ببرید، کدام ساختمان زیر به آن‌ها مناسب خواهد بود؟





شکل (2 – 5)

3 – اگر در آزمایش فوق چهار پوقانه را به کار ببرید، کدام ساختمان زیر به آن‌ها مناسب خواهد بود؟





شکل (2 - 6)

4 –چطور شکل هندسی مالیکول‌ها به اساس ساختار لیویس آن‌ها تعیین می‌گردند؟

برای این مقصد طبق شیوهای زیر عمل می‌گردد:

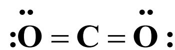
1 – ساختار لیویس مالیکول رسم می‌گردد.

2 – تعداد ساحه‌های الکترونی در اطراف اتوم مرکزی معین می‌گردد.

3 –ساختمان هندسی مناسب را بر اساس تعداد ساحه‌های الکترونی مشخص سازید.

زاویهٔ راکه سه اتوم مرتبط شده باهم تشکیل می‌دهد، به نام زاویهٔ رابطه‌یی یاد می‌کنندکه حد اکثر این 180° زاویه است.

دو ساحهٔ الکترونی (ساختار خطی): مالیکول CO_2 راکه دارای ساختمان لیویس است، در نظر می‌گیریم:



در اطراف اتوم مرکزی دوساحهٔ‌الکترونی (چپ وراست) موجود است.

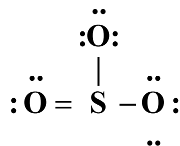
تنها جهت گیری ممکنه که می‌تواند دو ساحهٔ الکترونی اطراف اتوم کاربن را تا حد امکان دور از یکدیگر قرار دهد، عبارت از ساختمان خطی می‌باشد.شکل زیر را ملاحظه نمایید.

شکل (2 - 7) ساختمان مالیکول خطی

مطابق به نظریهٔ (VSEPR) مالیکولی که دارای دوساحهٔ الکترونی در اطراف اتوم مرکزی اند، طوری که در کاربن دای اکساید دیده می‌شود، ساختمان خطی را دارا است و زاویهٔ ولانسی 180° است.

سه ساحهٔ الکترونی (ساختار سه ضلعی یا مسطح)

در این مورد ساختمان سلفر ترای اکساید (SO_3) را ملاحظه می‌نماییم:



در SO_3 ساحهٔ سه بعدی الکترونی در اطراف اتوم مرکزی (S) موجود است. ساختمان هندسی این مالیکول که سه ضلعی یا مسطح است قرار ذیل می‌باشد:



شکل (2 - 8) ساختمان مسطح مالیکول

در مالیکول‌های مانند SO_3، زمانی که اتوم مرکزی توسط سه اتوم دیگر احاطه شده باشدوجوره‌های

الکترونی در آن نوع الکترون‌های رابطه‌یی باشد، ساختمان مالیکول مسطح بوده وزاویهٔ ولانسی آن 120 درجه است.

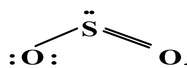
چهار ساحهٔ الکترونی (ساختار چهار وجهی)

وضعیت مالیکول‌های که چهار ساحهٔ الکترونی را دارا اند، ساختمان مالیکول آن‌ها کمی پیچیده است که مثال آن را می‌توان میتان CH_4 ارائه کرد؛ زیرا به عوض یک شکل مسطح که در صفحهٔ کاغذ نمایش داده می‌شود ؛ دارای یک شکل سه بعدی موسوم به چهار وجهی است. چند طریقهٔ نمایش مختلف مالیکول میتان در شکل (2 – 9) نشان داده شده است. اشکال را می‌توان به صورت سه پایه درنظرگرفت که پایهٔ چهارمی آن به سمت بالا برآن استوار است. دراین نوع ساختمان جوره‌های الکترونی بایکدیگر زاویهٔ $109.5°$ است.

(ب)

شکل (2 - 9) فورمول‌های مالیکولی میتان

مالیکول‌های که دارای جوره الکترون غیر رابطی‌یی اند در صورت موجودیت جوره الکترون‌های غیر رابط در مالیکول‌ها، زوایای رابطه‌یی را طوری تنظیم کنید که برای ساحه‌های الکترونی مربوط به جوره‌های غیر رابطه‌یی فضای بزرگتری باز گردد. اتوم سلفر را در مالیکول SO_2 ملاحظه نمایید:



به اطراف اتوم سلفر سه ساحهٔ الکترونی موجود بوده؛ ازاین سبب ساختار آن به گروپ سه ضلعی مسطح مربوط است. در این ساختمان ساحه‌های الکترونی با هم زاویهٔ 120 درجه را دارا اند؛ امایک جورهٔ الکترونی غیر رابطه‌یی در مقایسه با یک جوره الکترون رابطه‌یی فضای زیاد را اشغال می‌نماید؛ زیرا جوره الکترون‌های غیر رابطه‌یی تحت تأثیر یک هسته بوده و در حالی که جوره الکترون‌های رابطه‌یی تحت تأثیر دوهسته قرار دارند. قوهٔ دافعه بین جوره‌های الکترونی غیر رابطه‌یی – رابطه‌یی کمی بیشتر از قوهٔ دافعهٔ بین جوره الکترون‌های رابطه‌یی – رابطه‌یی است. در اثر این قوهٔ دفع بیشتر، جوره الکترون‌های رابطه‌یی کمی از همدیگر دور شده، از این سبب است که زاویهٔ رابطه‌یی مالیکول SO_2

که باید 120 درجه باشد، به 119.5 درجه تقلیل نموده است. در مورد SO_2 باید گفت که در آن رابطهٔ دوگانه وسه گانه نیز به همین ترتیب بوده؛ زیرا ساحهٔ الکترونی آن‌ها نسبت به ساحهٔ الکترونی رابطهٔ یگانه به فضای بیشتر نیاز دارد. اشکال ذیل فورمول‌های مالیکولی ایتلین و استلین را نشان می‌دهدکه بین دوکاربن در مالیکول شان به ترتیب رابطهٔ دوگانه وسه گانه موجود است:

شکل (2 - 10) ساختمان مالیکول ایتلین





شکل (2 –11): فورمول وساختمان خطی مالیکول استلین

فورمول ساختمانی بعضی الکان‌ها در جدول زیر تحریر گردیده است:

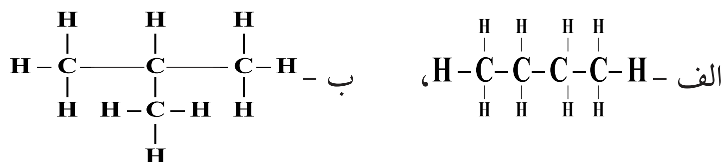
جدول (2 - 3) نام وساختمان لیویس بعضی الکان‌ها

فورمول ساختمانی	فورمول مالیکولی	نام الکان
H H H H – C – C – C – H H H H	C_3H_8	پروپان
H H H H H – C – C – C – C – H H H H H	C_4H_{10}	بیوتان

پنتان	C_5H_{12}	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$
هگزان	C_6H_{14}	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$
هپتان	C_7H_{16}	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$
اوکتان	C_8H_{18}	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$
نونان	C_9H_{20}	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$
دیکان	$C_{10}H_{22}$	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$

اگر به ساختمان الکان‌های جدول فوق توجه شود، دیده می‌شود که اینها به اندازهٔ یک گروپ متلین $(-CH_2-)$ از هم فرق دارند. مرکباتی که به اندازهٔ یک $(-CH_2-)$ از هم فرق داشته باشند، به نام هومولوگ یکدیگر (homolog) یاد می‌شوند.

آیا می‌توانید به اساس ساختمان‌های زیر فورمول مالیکولی مرکبات را تحریر نمایید؟



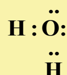
طوری که دیده می‌شود، الکان الف وب هر دو دارای عین فورمول مالیکولی (C_4H_{10}) بوده؛ اما ساختمان زنجیر کاربنی آن‌ها از همدیگر فرق دارند، طوری که اولی (الف) زنجیر نارمل ومستقیم داشته، در حالی که دومی (ب) زنجیر منشعب دارد. از توضیحات فوق نتیجه گیری می‌شود که فورمول مالیکولی برای ما تمام اطلاعات را درمورد مرکب ارائه نداشته؛ اما فورمول‌های ساختمانی طرز روابط اتوم‌های شامل مالیکول مرکب برای ما معلومات ارائه می کند.

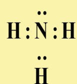
مثال

شکل هندسی مالیکول آب (H_2O) و امونیا (NH_3) را پیشبینی نموده، تحریر دارید.

حل

1 – ساختمان لیویس آن‌ها را تحریر می‌نماییم:





2 – تعداد ساحه‌های الکترونی را به اطراف اتوم مرکزی هردو مالیکول می‌شماریم

الف– اتوم نایتروجن در NH_3 سه رابطه را با هایدروجن دارابوده و یک جوره الکترون آزاد دارد؛ بنابراین چهار ساحهٔ الکترونی را دارا است.

ب –اتوم آکسیجن در H_2O دو رابطه را با هایدروجن دارابوده و دوجوره الکترون آزاد دارد؛ بنابراین چهار ساحهٔ الکترونی را دارا است.

3 – ساختمان هندسی مناسب را بر اساس نظریهٔ VSEPR تعیین می‌نماییم:

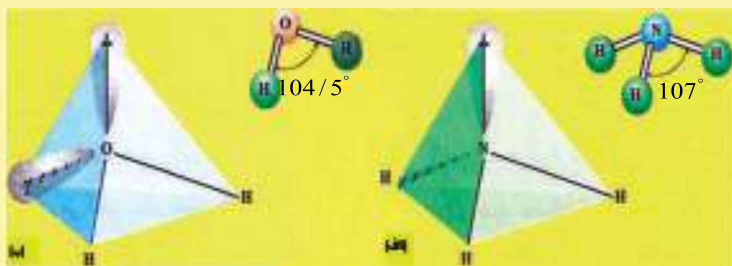
الف–ساحهٔ الکترونی در هراتوم دارای ساختمان چهار وجهی خواهد بود و زاویهٔ رابطه‌یی 109.5 درجه است.

4 – وضعیت جوره‌های الکترونی را مشخص می‌نماییم.

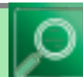
الف – درمورد امونیا چهار وجهی را به شکل سه پایهٔ در نظر می گیریم که پایهٔ چهارمی آن به سمت بالا، بالای آن استوار است. اگر جوره الکترون آزاد را پایهٔ چهارمی قبول نماییم شکل هندسی به دست آمده یک هرم با قاعدهٔ سه ضلعی خواهد بود. (شکل (2 – 12 الف)

ب – درمورد آب، شکل مالیکول آب خمیده بوده و دوجوره الکترون‌های آزاد دوپایهٔ چهار وجهی را اشغال می‌نماید.

ج –بنابر موجودیت جوره الکترون‌های غیر رابطه‌یی –غیررابطه‌یی، غیررابطه‌یی –رابطه‌یی، و رابطه‌یی – رابطه‌یی که به ترتیب قوهٔ دافعهٔ بین آنهاکم می‌شود، زاویهٔ روابط مالیکول آب وامونیا کمـــی از زاویهٔ نورمال کوچک شده (زاویهٔ روابط در مالیکول امونیا ودر مالیکول آب است) اشکال ذیل را ملاحظه نمایید:



شکل (2 - 12) ساختمان مالیکولی امونیا وآب



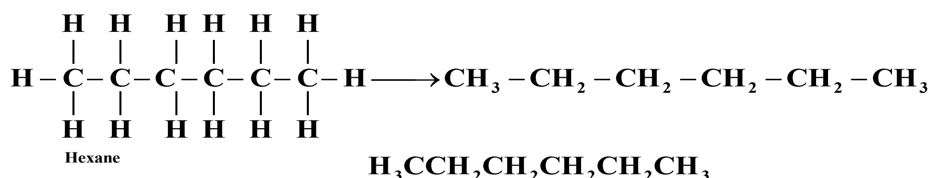
فعالیت

شکل هندسی مالیکول ها H_2S را پیشبینی وتحریر دارید.

طریقۀ ساده ساختن فورمول‌های ساختمانی

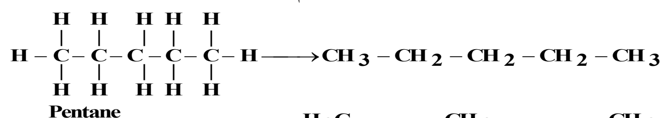
اگر به فورمول‌های ساختمانی الکان‌ها در جدول $(3-2)$ نظر اندازیم، در یافت می‌داریم که تحریر وترسیم این‌ها مشکل، غیر اقتصادی و دشوار است؛ ازین سبب طریقه‌های دیگری برای نمایش و تحریر فورمول‌های ساختمانی بنا گذاشته شد که قرار ذیل است:

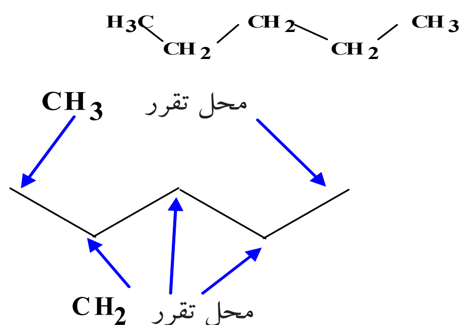
- برای تحریر فورمول‌های ساختمانی به طور فشرده، روابط ساده بین کاربن‌ها وهایدروجن را نمایش نمی‌دهند وبعضی اوقات روابط بین اتوم‌های کاربن را نیز تحریر نمی نمایند؛ به طور مثال:



نمایش علامه های کیمیاوی: دراین روش تمامی اتوم‌های کاربن وهایدروجن از فورمول ساختمانی حذف می‌شود وتنها روابط که توسط خطوط(-) زاویه دار ارائه می گردد، نمایش داده می‌شود. این نوع ساختمان را به نام ساختمان اسکلیتی ویاساختمان خط- زاویه یاد می کنند، دراین ساختمان تنها رابطه‌های کاربن - کاربن (C–C) نمایش داده می‌شود، طوری که موقعیت اتوم‌های کاربن در محل تقاطع خطوط، ابتدا و انجام خطوط تصور می گردد و از رسم رابطه‌هایC–H خودداری می گردد.

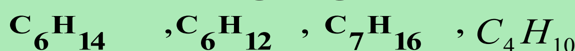
اگر از عدد ۴ تعداد روابط اتوم‌های کاربن-کاربن تفریق گردد، تعداد اتوم‌های هایدروجن متوصل به همان اتوم کاربن حاصل می گردد:





فعالیت

1- فورمول‌های ساختمان نیمه مشرح، مشرح ناقص و اسکلیتی مرکبات زیررا تحریر دارید:



C_6H_{14} ، C_6H_{12} ، C_7H_{16} ، C_4H_{10}

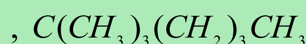
2 – فورمول‌های ساختمانی مکمل مرکبات زیر را تحریر دارید:



$CH_3(CH_2)_4CH_3$

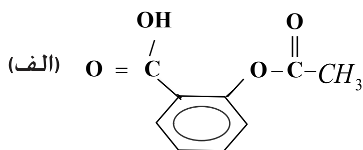


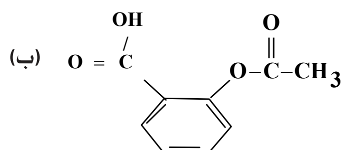
$CH_3CH_2C(CH_2)_2CH_3$



، $C(CH_3)_3(CH_2)_3CH_3$

نام کیمیاوی آسپرین، استیایل سالیسیلیک اسید است، چون نمایش کامل فورمول ساختمانی آن مشکل است؛ بنابراین کیمادان‌ها به طور معمول از فورمول اسکلیتی آن استفاده می‌نمایندکه قرار ذیل است:





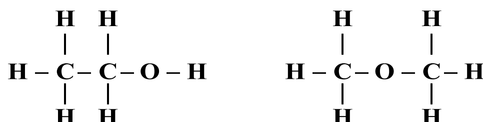


شکل (۲-۱۳) اسپرین و فورمول آن

بیشتر بدانید: زاویۀ نورمال بین روابط ولانسی مالیکول مرکبات 109.5° بوده ودر تمام مالیکول‌ها باید به همین اندازه بوده باشند؛ ازاین سبب مالیکول‌های مرکبات هایدروکاربن زنجیری به شکل زگزاگ ملاحظه می‌شوند

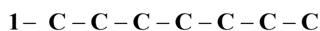
۲ - ۴: ایزومیرها (Isomers)

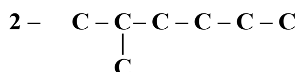
در کیمیا به طور خاص درکیمیای عضوی مرکبات زیادی موجوداست که مالیکول‌های آنـــهادارای چندین فورمول ساختمانی بوده؛ اما یک فورمول ترکیبی مالیکولی را دارا اند؛ به طور مثال: ایتایل الکول و دای میتایل ایتر دارای عین فورمول مالیکولی بوده؛ اما فورمول‌های ساختمانی آن‌ها ازهم فرق دارند:

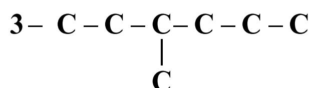


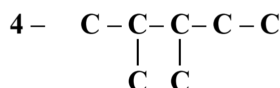
طوری که دیده می‌شود، در ایتانول اتوم آکسیجن با یک اتوم کاربن ویک اتوم‌هایدروجن رابطه داشته؛ در حالی که در مالیکول دای میتایل ایتر اتوم آکسیجن با دو اتوم کاربن رابطه برقرار نموده است؛ پس مرکباتی که دارای عین فورمول مالیکولی بوده؛ اما فورمول ساختمانی آن‌ها از هم فرق داشته باشند؛ یعنی طرز روابط اتوم‌ها در مالیکول‌های شان ازهم متفاوت باشند، ایزومیر (Isomers) همدیگر گفته می‌شوند.

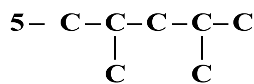
برای استخراج فورمول‌های ایزومیرها توصیه می‌گردد تا به صورت مقدماتی شکل اسکلیت کاربنی مالیکول‌های مرکبات را تحریر نموده وبعد از آن به تدریج زنجیر اصلی(عمده) را کوتاه نموده و اتوم‌های کاربن حذف شده از زنجیر اصلی رابه شکل زنجیر منشعب (زنجیر جانبی) در تمام حالات ممکنه تحریر کرد؛ به طور مثال: شکل اسکلیت کاربنی ایزومیرهای هپتان (C_7H_{16}) را مطالعه می‌نماییم:

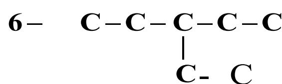


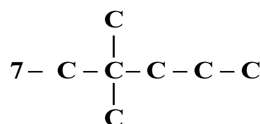


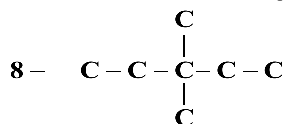


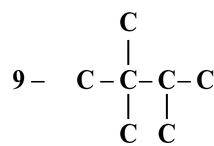












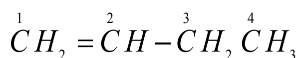
فورمول‌های مکمل هایدروکاربن‌ها بعد از تکمیل شکل اسکلیت‌های کاربنی با علاوه نمودن تعداد لازمی هایدروجن‌ها به دست می‌آید.

ایزومیری در مرکبات عضوی زیاد بوده که در هر مبحث مرکبات هایدروکاربن‌ها ومشتقات آن‌ها مطالعه می‌گردد.

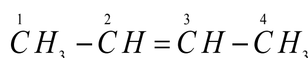
الکین‌ها علاوه از ایزومیری ساختمانی ایزومیری نظر به موقعیت رابطه دوگانه، دارای ایزومیری فضایی نیزاند:

الف: ایزومیری ساختمانی و موقعیت رابطۀ دوگانه

مرکبات ذیل را درنظر بگیرید.



$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_2\, \overset{4}{C}H_3$ $\quad 1-Butene.$



$\overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{C}H = \overset{3}{C}H - \overset{4}{C}H_3$ $\quad 2-Butene$

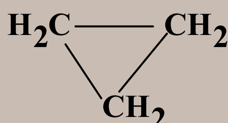
فورمول جمعی هردو مرکب فوق C_4H_8 بوده؛ اما فورمول ساختمانی هردو مالیکول مرکب ازهم متفاوت بوده، موقعیت رابط دوگانه دراین مرکبات از هم فرق دارد، این ایزومیری را به نام ایزومیری ساختمانی ازلحاظ موقعیت رابط دوگانه یاد می‌کنند.

ب - ایزومیری فضایی (Stereo isomeris)

Stereo کلمه یونانی بوده که به معنی جامد واجسام سخت می‌باشد، بنابراین Stereo isomeris مربوط به مرکباتی است که ساختمان فضایی مستحکم را دارا بوده و شکل هندسی آن در فضا تغییر نمی‌کند.

زیادتربدانید

الکین‌ها با سایکلوالکان‌ها ایزومیر بوده والکاین‌ها با سایکلو الکین‌ها ایزومیر می‌باشند؛ به طور مثال: مرکب دارای فورمول جمعی C_3H_6 می‌تواند پروپین باشد ویااینکه سایکلو پروپان بوده باشد:



Cyclo propane



$CH_3 - CH = CH_2$

$1-propene$



خلاصۀ فصل دوم

* یک مرکب کیمیاوی را به گونۀ معمول توسط طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهندۀ آن با ضرایب نسبتی که به نام ضرایب استیکیو متری (Stoichiometry) نیز یاد می‌شود، نشان می‌دهند، طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهنده با ضرایب نسبتی مرکبات را به نام فورمول مالیکولی یاد می‌نمایند.

* فورمول مالیکولی را می‌توان به اساس تجزیه کیمیاوی تعیین نمود. نوع دیگری از فورمول‌های کیمیاوی عبارت از فورمول تجربی است، درین فورمول تعداد نسبتی اتوم‌های عناصر مختلف در یک مرکب نشان داده می‌شود.(کلمه تجربی دراین جا به این معنی است که فورمول ارائه شده تنها به اساس مشاهده و اندازه گیری؛ یعنی تحلیل توصیفی و مقداری مشخص گردیده است).

* فورمول مالیکولی، مرکبات را به زبان کیمیاوی معرفی می‌نماید. فورمول نه تنها نوع اتوم‌ها را در مالیکول نشان داده ؛ بلکه تعداد و انواع اتوم‌ها را نیز نشان می‌دهد.

* فورمول‌های ساختمانی معلومات زیادی را درمورد مالیکول مرکب برای ما ارائه می کند، موقعیت اتوم‌هارا در مالیکول‌ها برای ما نشان می‌دهد.

* اشکال هندسی مالیکول‌ها عامل بسیار مهمی در تعیین خواص کیمیاوی آن‌ها است.

* یکی از نظریاتی که برای پیشبینی اشکال هندسی مالیکول‌ها ارائه شده است، عبارت از نظریۀ قوۀ دافعۀ جفت الکترون‌های قشر ولانسی (Vaoleance shell Elctronpairs Repulsion) است که به (VSEPR) ارائه می‌گردد. مطابق به این نظریه، قوه‌های دافعۀ الکترواستاتیکی موجود بین جفت الکترون‌های رابطه‌یی ویا غیر رابطه‌یی در یک مالیکول سبب می‌شود تا این الکترون‌ها تا حد امکان از هم فاصله گرفته و جهت داشته باشد واین جهت گیری جفت الکترون‌ها طوری است که پایدار ترین ساختمان هندسی را به مالیکول فراهم می کند.

*زاویۀ را که سه اتوم مرتبط شده باهم تشکیل می‌دهد، به نام زاویۀ رابطه‌یی یاد می کنند که حداکثر آن 180° است.

* مرکباتی که دارای عین فورمول مالیکولی بوده ؛ اما فورمول ساختمانی آن‌ها از هم فرق داشته باشد؛ یعنی طرز روابط اتوم‌ها در مالیکول‌های شان ازهم فرق داشته باشند، ایزومیر (Isomers) همدیگر گفته می‌شوند.

تمرین وسؤالات فصل دوم

سؤالات چهار جوابه

1 - فورمول مالیکولی را می‌توان به اساس...... کیمیاوی تعیین نمود.

الف – تعاملات کیمیاوی ب سنتیز کیمیاوی ج – تجزیه د – هیچکدام

2 – برای دانستن فورمول‌های ساده ومالیکولی مرکبات، لازم است تا تحلیل....... مرکب دانسته شود:

الف – توصیفی ب – مقداری ج – الف و ب د – هیچکدام

3 – فورمول‌های ساختمانی علاوه از نوع، تعداد اتوم‌های هر عنصر، ....اتوم‌ها را بایک دیگر نیز نشان می دهد

الف – شیوۀ اتصال ب– طرز روابط ج – تعداد مالیکول‌ها د – الف وب درست است.

4 – ساختمان خاصی از اتوم‌ها که باعث می‌شود تا بین جوره الکترون‌های رابطه‌یی وغیر رابطه‌یی

مالیکول‌ها کمترین قوه دفع موجود باشد، به نام...... یاد می‌شود

الف - مدار الکترونی ب - قشر الکترونی ج- قشر فرعی الکترونی د - ساحهٔ الکترونی

5 - اشکال هندسی مالیکول‌ها عامل بسیار مهمی در تعیین..... آن‌ها است

الف - خواص کیمیاوی ب - خواص فزیکی ج - الف وب د - هیچ کدام

6 - در ساختمان چهار وجهی جوره‌های الکترونی بایکدیگر زاویهٔ ... است.

الف - 120° ب - 109.5° ج - 309.5° د - 180°

7 - فورمول مالیکولی مرکبات H–C(H)(H)–O–C(H)(H)–H و H–C(H)(H)–C(H)(H)–O–H عبارت است از:

الف - $C_4H_{14}O$ ب - C_2H_6O ج - C_3H_5O د - هیچکدام

8 - شکل مالیکول $H:\ddot{N}:H$ (H) به نام ساختمان کدام عالم زیر یاد می‌شود؟

الف - اوگدرو ب - واندر والس ج - ماکسویل د - لیویس

9 - مرکباتی که دارای عین فورمول مالیکولی بوده ؛ اما فورمول ساختمانی آن‌ها از هم فرق داشته، ..... همدیگر گفته می‌شوند.

الف - ایزومیر ب - (Isomers) ج - الف وب د - هیچکدام

۱۰- ایزومیری دارای خواص............... فزیکی است.

الف:مشابه ب: مساوی ج: مختلف د: کیمیاوی

سؤالات تشریحی

1- فرق بین فورمول ساده ومالیکولی چیست آن را توسط مثال واضح سازید.

2 - به مقدار 0.3 گرام یک مادهٔ عضوی دارای هایدروجن، کاربن وآکسیجن است، مقدار کاربن دراین مقدار مادهٔ عضوی 0.12گرام ومقدار هایدروجن 0.02گرام است، فورمول تجربی این مرکب را دریافت کنید.(کتلهٔ اتوم کاربن 12، هایدروجن 1 و آکسیجن 16 است)

3 - فورمول سادهٔ یک مرکب CH_2O بوده وکتلهٔ مالیکولی مرکب مذکور **180g/mol**است فورمول مالیکولی آن را دریافت کنید.

4 - در ترکیب یک مرکب **55%** کاربن، **36%** آکسیجن و **9%**هایدروجن شامل است، فورمول مالیکولی آن را دریافت وتحریر دارید، کتلهٔ مالیکولی مرکب عضوی **180g/mol**است.

5 - در ترکیب یک مرکب عضوی صرف کاربن وهایدروجن موجود است که 1.5 گرام هایدروجن و9 گرام کاربن از انالیز آن به دست آمده است، کتلهٔ مالیکولی آن 210 بوده فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

6 - فورمول‌های ساختمانی و اسکلیتی مرکبات زیر را تحریر دارید:

الف - *1,1 – di chloro – 1 – butene* ب - *1,2 – dibromoethene* ج - *3 – hexene*

7 - مرکبی دارای فورمول مالیکولی C_6H_{14} دارای کدام ایزومیری‌ها است؟ فورمول ساختمان تمامی ایزومیری‌های آن را تحریردارید.

8 - ایزومیری هندسی چه نوع ایزومیری است؟ در باره معلومات دهید.

9 - تمامی ایزومیری‌های ممکنهٔ مرکب C_4H_8O را با فورمول‌های ساختمانی واسکلیتی شان تحریر دارید.

فصـــل ســـوم

طبقه بندی مرکبات عضوی



اساس بیولوژی، طب وصنعت امروزی را مرکبات عضوی تشکیل داده است. جزء اساسی ساختمان موجودات زنده علاوه از آب، مرکبات عضوی است؛ چون مرکبات عضوی عبارت از مرکبات کاربن و مشتقات آن بوده؛ بنابر این گفته می‌توانیم که ما در مرکبات عنصر کاربن زنده‌گی می‌نمایم.

چرا مرکبات عضوی را طبقه بندی می‌نمایند؟ آیا آموختن خواص هر مرکب به طور جداگانه کار ساده خواهدبود؟ سلسله هومولوگ چیست؟ گروپ‌های وظیفه‌یی چیست و چه تأثیری روی خاصیت مرکبات دارند؟ چون مرکبات عضوی به پیمانۀ زیاد در طبیعت موجود است مطالعه هریک آن‌ها به طور جداگانه کار مشکل خواهد بود؛ از این سبب مرکبات عضوی را به طبقات مختلف تقسیم نموده اند که این طبقه بندی مرکبات عضوی را در زیر مطالعه می‌نماییم.

۳ - ۱: معلومات عمومی

مرکباتی عضوی که تعداد آن‌ها بیش از بیست میلیون می‌باشد، به اساس ساختمان زنجیر کاربنی (اسکلیت کاربنی) و یا به اساس موجودیت گروپ‌های وظیفه‌یی طبقه‌بندی می گردند. نوع روابط اتوم‌های کاربن با همدیگر نیز در طبقه بندی مرکبات عضوی رول اساسی را دارا اند.

نظر به ساختمان اسکلیت کاربنی، مرکبات عضوی را به دو دسته تقسیم نموده اند که عبارت از اسکلیت زنجیری (*Acyclic*) و حلقه‌یی (*Cyclic*) می‌باشد.

مرکبات زنجیری نوع مرکباتی اند که دارای زنجیر باز بوده و اساس آن‌ها را ساختمان هایدروکاربن‌های الیفاتیک تشکیل می‌دهند.

1 - هایدروکاربن‌های الیفاتیک: مالیکول‌های این مرکبات تنهااز اتوم‌های کاربن و هایدروجن تشکیل گردیده است، این مرکبات می‌توانند مشبوع؛ مانند:الکان ها (*Alkanes*) و یا غیر مشبوع دارای رابطهٔ دوگانه مانند: (*Alkenes*) و سه گانه مانند: (*Alkynes*)، دو رابطه‌یی دوگانه مانند: والکاداین‌ها (*Alka di enes*) باشد.

2 - مرکبات حلقه‌یی(*Cyclo Compounds*): این مرکبات در مالیکول‌های خود دارای ساختمان زنجیر بسته به شکل حلقه بوده و نظر به نوعیت اتوم‌های تشکیل دهندهٔ حلقه به کاربوسکلیک (*Carbocyclic*) و هیتروسکلیک (*Hetrocyclic*) طبقه‌بندی گردیده اند.

3 - کاربوسکلیک‌ها (*Carbocyclic*): در این نوع مرکبات حلقه تنها از اتوم‌های کاربن تشکیل گردیده است و نظر به تفاوت خواص کیمیاوی شان به دو گروپ تقسیم گردیده اند که عبارت از الیسکلیک *Alicyclic* و اروماتیک (*Aromatic*) است.

اساس مرکبات اروماتیک را مرکبات بنزین تشکیل می‌دهد و عبارت اند از بنزین، نفتالین، انتراسین و مشتقات آن‌ها. مرکبات الیسکلیک‌ها به مرکبات سایکلوالکان‌ها (*Cyclo Alkanes*) و سایکلوالکین‌ها (*Cyclo alkenes*) منقسم می گردند.

اولین مرکب خاندان سایکلو الکان‌ها سایکلو پروپان بوده و فورمول عمومی سایکلو الکان ها C_nH_{2n} است که با الکین‌ها ایزومیراند. در سکلیک‌ها تعداد اتوم‌های کاربن 3 و بیشتر از آن است.

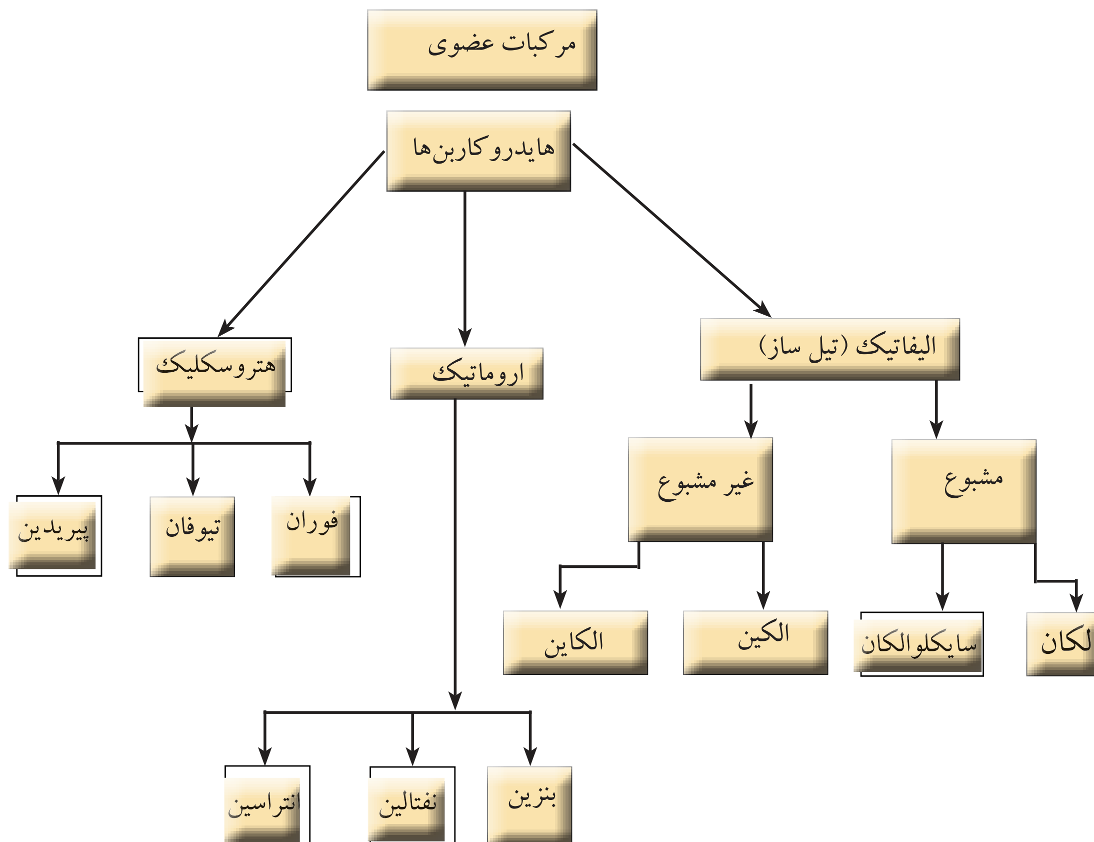
هایدروکاربن‌های اروماتیک (*Arenes*)

هایدروکاربن‌های که در ترکیب خود دارای حلقهٔ بنزین باشند به نام مرکبات اروماتیک یاد می‌شوند، نفتالین، انتراسین و فینانترین از جملهٔ این مرکبات می‌باشند که از تراکم چندین حلقهٔ بنزین حاصل شده‌اند.

هیتروسکلیک (Hetrocyclic)

این مرکبات علاوه از اتوم‌های کاربن، در حلقه خود دارای یک و یا چندین اتوم‌های عناصر دیگر بوده که به طور عمده این عناصر عبارت از اکسیجن، نایتروجن، سلفر و غیره است. مرکبات هتروسکلیک می توانند مشبوع، غیر مشبوع و یا اروماتیک بوده باشند.

تمام مرکبات عضوی را می‌توان مشتق هایدروکاربن‌های فوق الذکر پنداشت؛ زیرا این مشتقات عضوی از تعویض یک و یا چندین اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها توسط گروپ‌های وظیفه‌یی حاصل می‌گردند. شکل ذیل طبقه بندی مرکبات عضوی را به شکل فشرده نشان می‌دهد:



۳ –۲: صنف بندی هایدروکاربن‌ها

هایدروکاربن‌ها مرکباتی اند که از ترکیب اتوم‌های کاربن و هایدروجن تشکیل گردیده اند. در هایدروکاربن‌ها هر اتوم کاربن چهار رابطه اشتراکی را دارا بوده که این روابط با اتوم‌های کاربن و اتوم‌های عناصر دیگر بر قرار گردیده است.

طبقه بندی هایدروکاربن‌ها در قدم اول به اساس موجودیت و عدم موجودیت حلقهٔ شش کاربنی؛ یعنی بنزین در هایدروکاربن‌ها صورت می‌گیرد و این حلقه به حیث گروپ وظیفه‌یی به شمار می‌رود. هایدروکاربن‌های که دارای حلقه بنزین باشند، به نام ارومات‌ها یاد می‌گردد و هایدروکاربن‌های که دارای حلقه بنزین نباشند به نام الیفاتیک (تیل ساز) یاد می‌گردند. هایدروکاربن‌های الیفاتیک نظر به نوعیت رابطهٔ اتوم‌های کاربن – کاربن به مشبوع و غیر مشبوع تقسیم شده اند، الیفاتیک‌های مشبوع به الکان ها (*Alkanes*) و سایکلو الکان‌ها تقسیم گردیده اند، الیفاتیک‌های غیر مشبوع به الکیـن‌ها

(*Alkens*) و الکاین ها (*Alkynes*) تقسیم شده اند.

الکان‌ها مرکباتی اند که تمام ولانس‌های اتوم‌های کاربن توسط اتوم‌های هایدروجن مشبوع گردیده و اتوم‌های کاربن در آن‌ها دارای روابط یگانه می‌باشند.

الکیـن‌ها مرکباتی اند که بین دو اتوم کاربن در آن‌ها رابطه دوگانه بر قرار گردیده، غیر مشبوع می‌باشند. هایدروکاربن‌های غیر مشبوع دیگر الکاین‌ها بوده، در این مرکبات بین دو اتوم کاربن رابطهٔ سه گانه موجود بوده و نسبت به الکان‌ها چهار اتوم‌هایدروجن و نسبت به الکیـن‌ها دو اتوم‌هایدروجن کمتر را دارا اند.



فعالیت

شاگردان به گروپ‌های مناسب تقسیم گردد، هر گروپ تعداد زیاد مرکبات عضوی را لست نموده و با ا رائه دلایل مقنع آن‌ها را گروپ بندی نمایند و در طبقه بندی مرکبات از شکل فوق استفاده نمایند.

۳ –۳: گروپ‌های وظیفه‌یی در هایدروکاربن‌ها

گروپ‌های وظیفه‌یی در انواع مختلف هایدروکاربن‌ها موجود است که مرکبات مختلف هایدروکاربن‌ها را تشکیل می‌دهند، این گروپ‌ها نظر به طرز روابط اتوم‌های کاربن – کاربن به میان آمده که در جدول ذیل درج شده اند:

جدول (3 - 1) گروپ‌های وظیفه‌یی هایدروکاربن‌ها

گروپ‌های هایدروکاربن‌ها			
Alkanes	CH_3-CH_3	ایتان	–
Alkenes	$CH_2=CH_2$	ایتلین یا ایتلین	بقیهٔ نوکلیوفیلیک
Alkynes	$CH\equiv CH$	ایتاین یا استلین	بقیهٔ‌نوکلیوفیلیک
Alkadienes	$CH_2=CHCH=CH_2$	1، 3 - بیوتادادین	بقیهٔ نوکلیوفیلیک
Arenes	⬡	بنزین	تعویض ارروماتیک الکتروفیلیک

۳ –۴: سلسله هومولوگ الکان‌ها

مرکباتی که به اندازهٔ یک گروپ متلین ($-CH_2-$) از هم فرق داشته باشند، به نام هومولوگ (Homologe) یکدیگر یاد می‌شوند. سلسله هومولوگ در الکان‌ها، الکین‌ها، و الکاین‌ها موجود بوده، طوری که در فورمول‌های مالیکولی الکان‌ها مشاهده می‌شود، مرکب ایتان از مرکب قبلی خود میتان به اندازهٔ یک ($-CH_2-$) فرق دارد، به همین ترتیب پروپان نسبت به ایتان و بیوتان نسبت به پروپان به اندازهٔ یک گروپ متلین ($-CH_2-$) بزرگ است. این سلسله را به نام سلسلهٔ هومولوگ (Homologe) یاد می‌نمایند.

جدول (3 - 2) سلسلهٔ هومولوگ الکان‌ها

فورمول مرکب	نام مرکب
CH_4	**Methane**
CH_3-CH_3	**Ethane**
$CH_3-CH_2-CH_3$	**Propane**
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	**Butane**
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	**Pentane**
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	**Hexane**
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	**Heptane**
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	**Octane**
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	*Nonane*
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	*Decane*
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	*Undecane*
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	*Dodecane*
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	*Tridecane*

علاوه از اصطلاح هومولوگ، اصطلاح ایزولوگ نیز در کیمیای عضوی به کاربرده می‌شود، مفهوم این اصطلاح این است که: مرکبات عضوی هایدروکاربن‌ها که دارای عین تعداداتوم‌های کاربن باشند به نام ایزولوگ یکدیگر یاد می‌شوند.



فعالیت

شاگردان به چند گروپ مناسب تقسیم گردند تا هر گروپ به طور جداگانه راجع به اصطلاح هومولوگ در هایدروکاربن‌ها مباحثه نمایند و فورمول‌های ساختمانی ایتان الی هگزان و استیلین الی اوکتین را تحریر نمایید و اشکال هومولوگی را در فورمول‌های مرکبات مذکور توضیح و تشریح نمایند و نمایندهٔ هر گروپ کار هر گروپ را ارائه بدارد.

۳ - ۵: مرکبات عضوی و گروپ‌های وظیفه‌یی (مشتقات هایدروکاربن‌ها)

کیمیای عضوی عبارت از کیمیای هایدروکاربن‌ها و مشتقات آن‌ها می‌باشد
اگر یک و یا چندین اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها به گروپ‌های وظیفه‌یی (*Functional groups*) مشخص تعویض گردد، مرکبات عضوی حاصل می‌گردد که به نام مشتقات هایدروکاربن‌ها یاد می‌شوند.
گروپ‌های وظیفه‌یی (*Functional groups*) عبارت از اتوم و یا گروپی از اتوم‌ها درمالیکول‌های هایدروکاربن‌ها بوده که دارای ساختمان معین و مشخص می‌باشند و باعث تبارز خواص کیمیاوی فزیکی مشخص مرکبات عضوی می‌گردند. هایدروکاربن‌های دارنده عین گروپ وظیفه‌یی دارای خواص کیمیاوی یکسان اند:

جدول (3 - 3) گروپ‌های وظیفه‌یی

گروپ وظیفه‌یی	نام گروپ وظیفه‌یی	فورمول عمومی مرکب	مرکب	نام مرکب
$X = (-F, -Cl, -Br, -I)$	هلایدها (*Halyds*)	$R-X$	CH_3-I	Methyl Iodide
$-OH$	Hydroxyl	$R-OH$	CH_3-CH_2-OH	Ethanol
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	Carbonyl	$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-H$ Aldihydes $R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R$ Ketones	$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-H$ $CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$	Propanal Propanon
$-COOH$	Carboxyl	R-COOH	CH_3-COOH	Acetic acid
-O-	Oxy	$R-O-R$	CH_3-O-CH_3	Di methyl eter
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-$	EsterGroup	$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-R$	$H_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-CH_3$	Di methyl ester
$-NH_2$	amide	$R-NH_2$	CH_3-NH_2	Methyl amin
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$	AmidesGroup	$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$	Methyl amide
$-S-H$	Marcaptan Group	$R-S-H$	CH_3-CH_2-S-H	Ethyl Marcaptane
$-S-$	Thioether	R-S-R	CH_3-S-CH_3	Di methyl thio ether
$-SO_3H$	Sulpho Group	$R-SO_3H$	$C_6H_5-SO_3H$	Benz Sulphonic-acid

نظر به نوعیت هترواتوم‌های که در ترکیب گروپ‌های وظیفه‌یی شامل اند، آن‌ها را به گروپ‌های ذیل تقسیم نموده اند:

۳-۵-۱: گروپ‌های وظیفه‌یی اکسیجن دار: در ترکیب این گروپ‌ها اکسیجن به حیث هترو اتوم موجود است که مثال آن را می‌توان $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$, $-O-$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ و غیره ارائه کرد.

۳-۵-۲: گروپ وظیفه‌یی نایتروجن دار: در ترکیب این گروپ‌ها، اتوم نایتروجن به حیث هترو اتوم‌ها موجود است که مثال آن را می‌توان $-NH_2$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$, $-NO_2$ و غیره ارائه کرد.

۳-۵-۳: گروپ‌های وظیفه‌یی سلفر دار: در ترکیب این گروپ‌ها، اتوم سلفر به حیث هترو اتوم موجود است که مثال آن را می‌توان $-S-H$, $-S-$, $-SO_3H$ وغیره ارائه کرد.

۳-۵-۴: گروپ‌های وظیفه‌یی فاسفورس‌دار: در ترکیب این گروپ‌ها، اتوم فاسفورس به حیث هترو اتوم موجود است که مثال آن را می‌توان $-PH_2$, $-H_2PO_3$ و غیره ارائه کرد.

در مالیکول‌های مرکبات عضوی می‌تواند چندین گروپ وظیفه‌یی وجود داشته باشد، در صورت که این گروپ‌ها هم نوع باشد (به طور مثال: دو گروپ هلوجن و یا دو گروپ هایدروکسیل و غیره) این مرکبات را به نام چندین گروپ‌های وظیفه‌یی یاد می‌نمایند. مرکبات عضوی که در مالیکول آن‌ها چندین گروپ وظیفه‌یی (Poly Functional Group) مختلف موجود باشد، به نام مرکباتی دارای گروپ‌های مختلف ترکیب **(Hetro Functional groups)** یاد می‌گردد.

در ذیل مثال‌های مرکبات مونو، پولی، و هترو گروپ‌های وظیفه‌یی داده شده است:

مرکب هایدروکسیل مونو فونکشنال گروپ CH_3-CH_2-OH

مرکب هایدروکسیل پولی فونکشنال گروپ $HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$

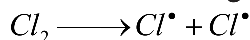
مرکب هتروفونکشنال گروپ (امینو اسید) $H_2N-CH_2-CH_2-COOH$

مرکب هتروفونکشنال گروپ (سیتو اسید) $CH_3-CO-CH_2-COOH$

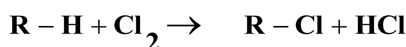
۳-۶: مرکبات عضوی با گروپ‌های وظیفه‌یی

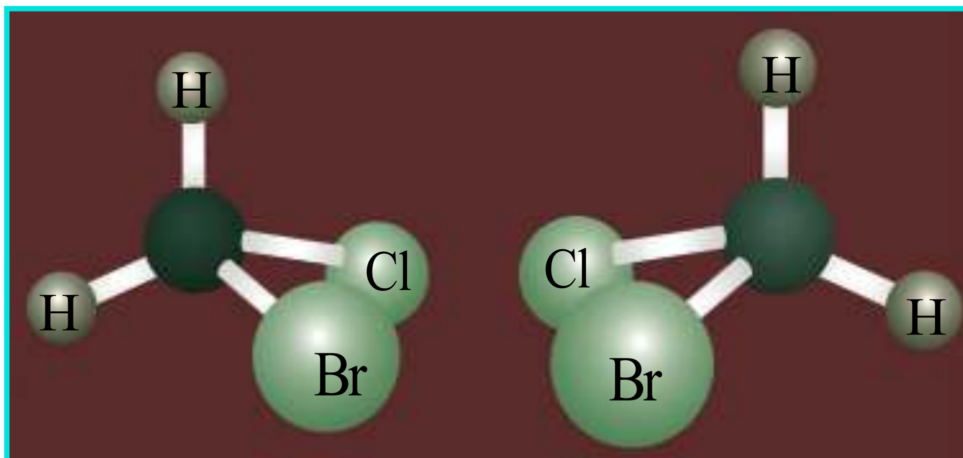
۳-۶-۱: مشخصات بعضی از گروپ‌های وظیفه‌یی

۱- گروپ هلایدها: اگر رابطهٔ اتوم‌های مالیکول عناصر هلوجن‌ها به شکل هومولیتیکی قطع گردد، رادیکال‌های آن تشکیل می‌گردد که به شکل گروپ وظیفه‌یی اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها را تعویض می‌نمایند؛ به طور مثال:


$$Cl_2 \longrightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

گروپ وظیفه‌یی هلایدها دارای الکترون طاقه بوده و فعال می‌باشد؛ از این سبب به آسانی تعامل نموده و مشتقات هلوجنی هایدروکاربن‌هاراتشکیل می‌دهد:


$$R-H+Cl_2 \rightarrow R-Cl+HCl$$



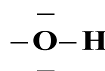
شکل (3 – 1) مودل برومو کلورو میتان

ذراتی که دارای الکترون‌ها طاقه بوده باشند، به نام رادیکال ها (*Radicals*) یاد می‌شود.

۲–گروپ وظیفه‌یی هایدروکسیل

گروپ‌هایدروکسیل متشکل از یک اتوم‌هایدروجن و یک اتوم اکسیجن بوده که اتوم اکسیجن در آن دارای یک الکترون طاقه می‌باشد، فورمول ساختمانی آن قرار ذیل است:





شکل (3 - 2) مودل گروپ هایدروکسیل

مرکبات دارندهٔ گروپ هایدروکسیل به نام الکول‌ها (*Alcoholes*) یاد می‌شوند، فورمول عمومی الکول‌ها $R-O-H$ بوده که در این فورمول (–R) رادیکال‌های هایدروکاربن‌ها را افاده می‌نماید.

اتوم کاربن که به آن گروپ وظیفه‌یی الکول‌ها ($-OH$) وصل است با این گروپ به طور جمعی به نام کاربینول $-\overset{OH}{\underset{}{\overset{|}{C}}}-$ (**Carbinol**) یاد می‌شود.

نظر به رابطهٔ اتوم کاربن گروپ کاربینول، الکول‌ها را به نام الکول‌های اولی، دومی و سومی یاد می‌نمایند. اگر اتوم کاربن گروپ کاربینول یک الکترون ولانسی خود را با یک اتوم کاربن غرض تشکیل رابطه به مصرف رسانیده باشد، الکول مذکور را به نام الکول اولی یاد می‌نمایند، در صورتی که با دو کاربن

رابطه داشته باشد، به نام الکول دومی یاد می‌گردند. اگر اتوم کاربن گروپ کاربینول سه الکترون ولانسی خود را با سه اتوم کاربن دیگر غرض تشکیل روابط به مصرف رسانیده باشد، این نوع الکول را به نام الکول سومی یاد می‌نمایند.



فعالیت

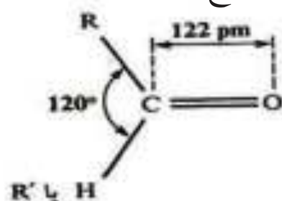
به فورمول‌های ذیل دقیق شده، نوع الکول اولی، دومی و سومی را در آن‌ها تشخیص نموده و هم توضیح دهید که الکول چهارمی و بالاتر از آن نیز موجود خواهد بود و یا خیر؟

$$CH_3-CH_2-OH, CH_3-C(CH_3)_2-OH, -CH(CH_3)_2-OH, CH_3-OH$$

۳ – گروپ وظیفه‌یی الدیهایدها و کیتون‌ها (کاربونیل)

گروپ کاربونیل متشکل از یک اتوم کاربن و یک اتوم اکسیجن است که بین اتوم کاربن و اکسیجن رابطهٔ دوگانه بر قرار می‌باشد.

رابطهٔ بین اتوم اکسیجن – کاربن در گروپ کاربونیل دوگانه بوده که یک رابطهٔ آن سگما (δ)و دیگر آن پای (π)است. زاویهٔ روابط بین آنها 120^o و طول رابطهٔ دوگانه 122pm است. اتوم کاربن در گروپ کاربونیل دارای هیبرید SP^2بوده و ساختمان آن مسطح است که اشکال ذیل این ساختمان را نشان می‌دهد:





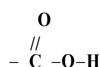
شکل (3 - 3) فورمول ومودل ساختمان گروپ کاربونیل

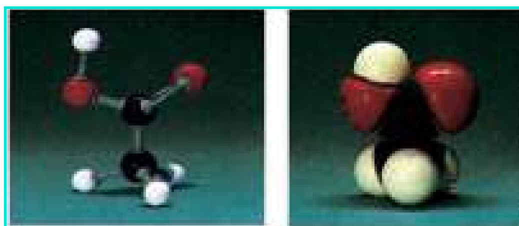
رابطهٔ دوگانه $C=O$بر خلاف $C=C$ بنابر موجودیت عنصر الکترونیگاتیف اکسیجن که کثافت الکترونی رابطهٔ πرا به طرف خود کش می‌نماید، فوق العاده قطبی می‌باشد، این قطبیت بالای خواص فزیکی وکیمیاوی مرکبات کاربونیل (الدیهایدها و کیتون ها) تاثیر وارد می‌نماید و اکثر الدیهاید هاو کیتون‌ها در آب به خوبی حل می‌گردند.

۴ – گروپ وظیفه‌یی کاربوکسیل و مرکبات آن (*Carboxylic Group*)

گروپ وظیفه‌یی کاربوکسلیک اسیدها به نام کاربوکسیل یاد می‌شود که فورمول آن **COOH** – می‌باشد.

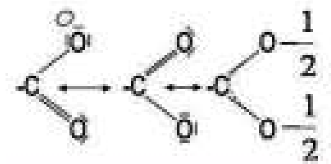
فورمول ساختمانی آن قرار ذیل است:





شکل (3 – 4) مودل مالیکول استیتیک اسید حاوی گروپ کاربوکسیل

گروپ کاربوکسیل متشکل از گروپ کاربونیل و یک گروپ هایدروکسیل بوده که اکثراً به شکل $COOH$ – تحریر می‌گردد؛ اما رابطه بین O – O هرگز موجود نمی‌باشد. این گروپ می‌تواند (Proton – Donator) پروتون دهنده عمل نمایند و به آیون $CO\overline{O}$ – به نام کاربوکسلات مبدل گردد. در این آیون هر دو اتوم اکسیجن عین ارزش رادارا اند، زیرا الکترون π در آن در حالت ریزونانس می‌باشد:



تمام مرکباتی که دارای گروپ کاربوکسیل در ترکیب مالیکولی خود باشند، به نام مرکبات کاربوکسلیک اسید یاد می‌شوند.

مشخصات رابطه‌یی در مالیکول کاربوکسلیک اسیدها که در زیر تحریر می گردد. موجودیت اتوم‌های اکسیجن، هایدروجن و کاربن باالکترونیگاتیوتی مختلف مالیکول آن را قطبی می‌سازد:

جدول (3 - 4) مشخصات تیزاب‌ها

نقطه غلیان	نقطه ذوبان	Pka_2	Pka_1	نام مروجه	فورمول
$101^{\circ}C$	$8^{o}C$		3.75	فارمیک اسید(تیزاب مورچه)	$H-COOH$
$118^{\circ}C$	$17^{o}C$		4.75	استیک اسید(تیزاب سرکه)	CH_3-COOH
$189^{\circ}C$	$63^{o}C$		2.87	مونوکلورواسیتیک اسید	$CH_2-Cl-COOH$
$141^{\circ}C$	$-21^{o}C$		4.87	پروپانوئیک اسید	CH_3CH_2-COOH
$249^{\circ}C$	$122^{o}C$		4.20	بنزوئیک اسید	C_6H_5COOH
	$190^{o}C(d)$ تخریب	4.28	1.23	اکزالیک اسید	$HOOC-COOH$
	$136^{o}C(d)$ تخریب	5.69	2.83	مالونیک اسید	$HOOC-CH_2-COOH$

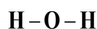
۵ – گروپ ایتر $(-O-)$

مرکباتی که در آن‌ها اتوم اکسیجن با دو بقیه هایدروکاربن‌ها مرتبط باشد، به نام ایتر یاد شده و این گروپ ساختمان $(-O-)$ را دارا است. فورمول عمومی ایترها قرار ذیل است:

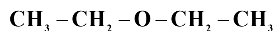


$(R-O-R)$ یا $(R^{-}-O-R)$

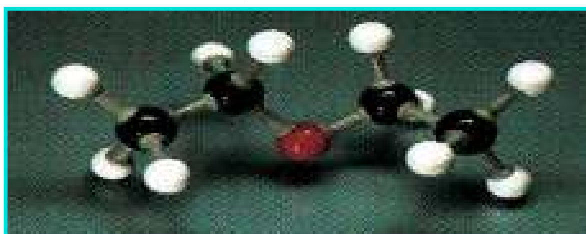
اگر فرض نماییم که الکول‌ها مشتق از مالیکول آب بوده، طوری که یک اتوم‌هایدروجن آب به بقیهٔ عضوی تعویض و الکول حاصل گردیده است، در صورتی که هایدروجن دیگر آن نیز تعویض گردیده باشد، ایتر حاصل می‌شود؛ به طور مثال:







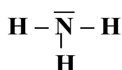
آب　　　　ایتانول　　　　دای ایتایل ایتر



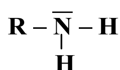
شکل (3 - 5) مودل مالیکول دای ایتایل ایتر

۶ – گروپ وظیفه‌یی امین‌ها $(-NH_2)$

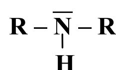
گروپ امین $(-NH_2)$ متشکل از دواتوم‌هایدروجن و یک اتوم نایتروجن بوده که در حقیقت یک اتوم هایدروجن مالیکول امونیا از این مالیکول به شکل هومولیتیکی تجزیه گردیده و در نتیجه این گروپ حاصل گردیده است. در صورتی که رابطهٔ این گروپ با رادیکال‌های هایدروکاربن بر قرار گردد، مرکبات امین تشکیل می‌گردد. فورمول‌های عمومی امین‌ها قرار ذیل است:



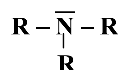
امونیا



امین اولی

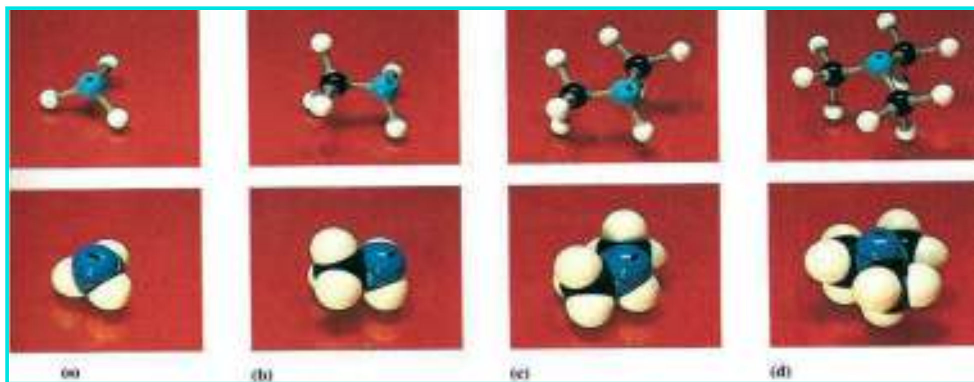


امین دومی



امین سومی

در تمام حالات مالیکول امین‌ها ساختمان هرمی با قاعده مثلثی را دارا است که یک جوره الکترون غیر رابطه‌یی آزاد از هایبرید SP^3 اوربیتال نایتروجن است که با زاویه‌های آن اختلاف دارد. اکثر امین هادر مواد طبیعی و یا محصولات ترکیبی یافت شده و زیاد تر مرکبات آن بوی نا مطبوع را دارا اند، در ترکیب پروتین‌های مواد عضوی نایتروجن شامل بوده و امین‌ها نیز بعد از تجزیه و تخریب مواد زنده با مرکبات سلفر دار بوی متعفن را ایجاد می‌نمایند. نام دو نوع مرکب دای امین 1,4-diamino butane $\{NH_2(CH_2)_4NH_2\}$ پیوترسین (**Putrescine** به معنی تعفن) و 1,5-diamino pentane $NH_2(CH_2)_5NH_2$ کداویرین (**Cadaverine** به معنی تعفن جسد) دقیقاً از تعفن اجساد مرده گرفته شده است.



شکل (3 - 6): ساختمان و مودل امین‌ها (a – امونیا b – میتایل امین c – دای میتایل امین d – ترای میتایل امین)



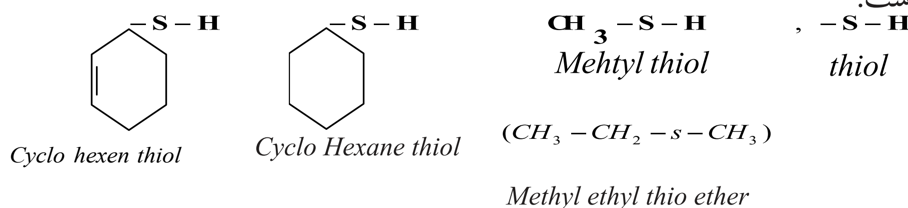
فعالیت

شاگردان را به گروپ‌های مناسب تقسیم نموده، هر گروپ خمیرۀ کاغذ، سرش کاهی را با دیگر مواد مورد ضرورت تهیه نموده و از آن‌ها مودل‌های ایترها، الدیهایدها، کیتون‌ها و امین‌ها را آماده ساخته و در بارۀ آن نمایندۀ هر گروپ در صنف توضیحات ارائه نماید.

۷ – گروپ تیول، سلفاید ها

گروپ تیول $(-S-H)$ متشکل از یک اتوم سلفر و یک اتوم‌هایدروجن بوده که مشتقات سلفر دار هایدروکاربن‌هارا تشکیل می‌دهد. این گروپ در نتیجۀ قطع رابطـۀ یک اتوم‌هایدروجن مالیکول هایدروجن سلفاید $(H-S-H)$ به شکل هومولیتیکی حاصل می گردد. فورمول عمومی این مرکبات $(R-S-H)$ بوده و مشابه به الکول‌ها می‌باشد.

اگر هایدروجن دومی گروپ تیـول نیز به بقیۀ عضوی تعویض گردد، سلفایدها تشکیل می گردد که فورمول عمومی آنها $R-S-R$ است. این مرکبات مشابه ایترها می‌باشند و فرق آن با ایترها این است که در ایتر گروپ وظیفه‌یی اکسیجن دار شامل بوده؛ اما در تیو ایترها، سلفر شامل می‌باشد. این گروپ وظیفه‌یی را به نام مرکپتو گروپ (*MercaptoGroup*) نیز یاد می‌نمایند. مثال‌های سادۀ مرکبات تیول و تیو ایتر قرار ذیل است:

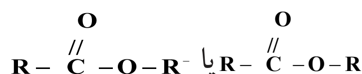


$(CH_3-CH_2-s-CH_3)$

Methyl ethyl thio ether

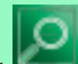
۸ – گروپ وظیفه‌یی ایستر

گروپ وظیفه‌یی ایستر ها $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ بوده که در این گروپ یک الکترون ولانسی آزاد اتوم اکسیجن با الکترون آزاد اتوم کاربن رادیکال عضوی (R) و یک الکترون طاقه اتوم کاربن با یک الکترون آزاد اتوم‌های کاربن رادیکال دیگر عضوی، رابطه بر قرار نموده و مرکباتی به نام ایستر را تشکیل می‌دهد. در حقیقت اگر اتوم‌هایدروجن گروپ کاربوکسیل به بقیه‌های عضوی تعویض گردد، ایسترها تشکیل می گردد، فورمول عمومی ایسترها عبارت اند از:





کل (3 - 7) مودل مالیکول میتایل ایتایل ایستر



فعالیت: شاگردان را به گروپ‌های مناسب تقسیم نموده، هر گروپ مودل مالیکول ایستر را از چوب، گل رس و یا کاغذ تهیه نموده و راجع به عمل کرد شان نمایندۀ گروپ توضیحات لازمه بدهند.



خلاصه فصل سوم

* مرکبات عضوی عبارت از مرکبات کاربن و هایدروجن و مشتقات هایدروکاربن‌ها می‌باشد.
* به صورت عموم مرکبات عضوی را نظر به اسکلیت کاربنی و موجودیت گروپ‌های وظیفه‌یی تقسیم نموده اند.
* هایدروکاربن‌ها را به دو دسته اسکلیک و کاربو سکلیک تقسیم نموده اند.
* اسکلیک‌ها مرکبات زنجیری بوده که زنجیر آن‌ها می‌توانند نارمل و یا منشعب بوده باشد.
* سیکلیک‌ها به دو گروپ کاربوسکلیک و هترو سکلیک تقسیم شده اند.
* کاربوسیکلیک مرکباتی اند که دارای زنجیر بسته (حلقه) می‌باشند و به سیکلیک هاو ارومات‌ها منقسم می گردند، سکلیک‌ها نیز به نوبهٔ خود به سایکلو الکان و سایکلو الکین تقسیم گردیده اند.
* اگر یک و یا چندین اتوم‌هایدروجن هایدروکاربن‌ها توسط گروپ‌های وظیفه‌یی تعویض گردد، مرکباتی حاصل می گردد که به نام مشتقات هایدروکاربن‌هایاد می گردند و عبارت از مشتقات هلوجنی، اکسیجنی، نایتروجنی، سلفری، فاسفوری و غیره می‌باشند.
* فورمول عمومی الکایل هلایدها عبارت از $R-X$ است.
* مرکباتی دارای گروپ‌های وظیفه‌یی اکسیجن دار عبارت اند از الکول‌ها، الدیهایدها، کیتونها، تیزاب‌ها، ایترها، ایسترها، و غیره است که بترتیب دارای فورمول‌های $R-OH$، $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$، $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$، $R-O-R, R-COOH$، $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R$ می‌باشند.
* مرکباتی دارای گروپ وظیفه‌یی نایتروجن دار، امین‌ها و امایدها و غیره بوده که فورمول‌های آن‌ها به یترتیب. $R-NH_2$، $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ است
* مرکباتی دارای گروپ وظیفه‌یی سلفر دارعبارت از $R-S-R, R-S-H$ و غیره است.

سؤالات فصل سوم

سؤالات چهار جوابه:

1 – موجودیت کدام یکی ا ز جوره عناصر ذیل در ترکیب مرکبات عضوی حتمی است؟

الف- کاربن و سلفر   ب- سلفر و هایدروجن

ج- کاربن و فاسفورس   د- کاربن و هایدروجن

2 – هایدروکاربن‌های که به اندازهٔ یک گروپ متلین $(-CH_2)$ از همدیگر فرق دارند به نام------ یاد می‌شوند.

الف- ایزولوگ   ب- ایزومیر   ج- هومولوگ   د- غیر مشبوع

3 – کدام یکی از فورمول‌های ذیل فورمول عمومی ایترها می‌باشد؟

الف- $R-O-R$ ب- $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ج- $R-S-H$ د- الف و ج هر دو

4 – فورمول عمومی تیول هاعبارت از ------ است.

الف- $R-OH$ ب- $R-NH_2$ ج- $R-S-H$ د- $R-S-R$

5 - گروپ وظیفه‌یی در مرکبات تیزابی عبارت از -------است.

الف- $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ب- $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ج- $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R$ د- $R-OH$

6 - مرکبات سادهٔ که علاوه از کاربن، هایدروجن نیز در ترکیب شان موجوداست، به نام ---یاد می‌شوند.

الف- الکان ب - الکین ج- هایدروکاربن‌ها د- مشتقات الکان‌ها

7 - فورمول عمومی الکایل هلایدها عبارت از --- است.

الف - $R-OH$ ب- $R-X$ ج- $R-S-H$ د- $R-S-R$

8 - گـــــروپ‌های وظیفه‌یی عبارت از اتوم و یا گروپی از اتوم‌های مرتبط شده اند که در یک مالیکول مرکب شامل بوده و ---- را مشخص می‌سازد.

الف - نوع مرکب ب- ترکیب مالیکولی ج - مشتقات مرکب د - الف و ج هردو

9 - R-OH فورمول عمومی ----- است.

الف - تیزاب ب- القلی ج - الکول د- الدیهاید

10 - هایدروکاربن‌هابه صورت عموم به ( ) تقسیم گردیده اند.

الف - دو ب - سه ج - چهار د - پنج

11 - هترو سکلیک‌ها مرکباتی اند که در ترکیب حلقهٔ آن‌ها عناصر بیگانه ---- شامل اند.

الف -سلفر، اکسیجن ب- نایتروجن، فاسفور و غیره ج - الف وب هردو د - هیچکدام

12 - تیو ایترها مشابه به الکول‌ها بوده؛ اما فرق شان باایترها در این است که در ایترها گروپ وظیفه‌یی اکسیجنی شامل بوده؛ لاکن در تیو ایتر --- شامل می‌باشد.

الف- نایتروجن ب- فاسفورس ج- سلفر د - نایتروجن

13 -گروپ وظیفه‌یی کیتون‌ها عبارت از گروپ -----است.

الف- کاربونیل ب- کاربوکسیل ج- هایدروکسیل د- هیچکدام

14 - هایدروکاربن‌های که دارای زنجیر بسته باشد، به نام --- - یاد می‌شوند:

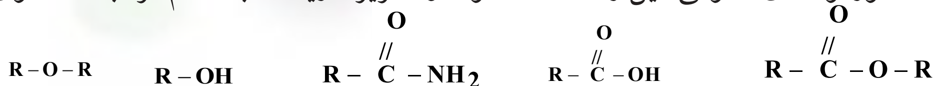
الف - سکلیک‌ها ب- اسکلیک‌ها ج- اروماتها د - همه درست است.

سؤالات تشریحی

1 - در مورد سلسلهٔ هومولوگ هایدروکاربن‌ها معلومات مختصر ارائه بدارید.

2 - گروپ‌های وظیفه‌یی را به طور مختصر توضیح نمایید.

3 - فورمول‌های عمومی ذیل را ملاحظه نموده و تحریر دارید که به کدام مرکبات عضوی تعلق دارند؟

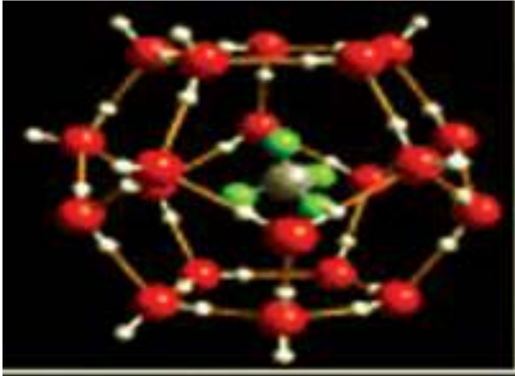


4 - گروپ وظیفه‌یی کاربونیل را به طور مختصر توضیح نمایید.

5 - دربارهٔ گروپ وظیفه‌یی کاربوکسیل معلومات لازمه ارائه بدارید.

فصل چهارم

الکان‌ها وسایکلو الکان‌ها



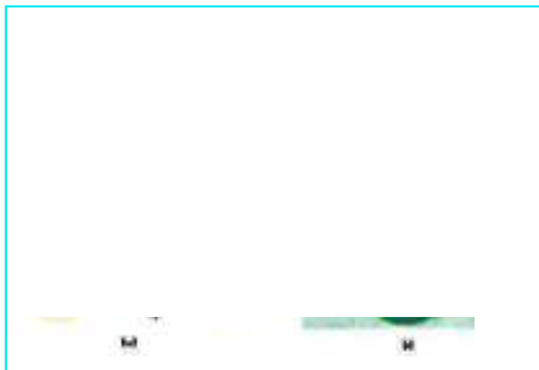
مرکباتی که در آن‌ها اتوم‌های کاربن به شکل زنجیر یا حلقه باهم ارتباط دارند و تمام اتوم‌های کاربن آن‌ها دارای رابطۀ یگانۀ سگما σاند، به نام الکان‌ها یا سایکلو الکانها یادشده اند. دراین مرکبات اتوم‌های کاربن هایبرید sp^3را دارا بوده وبین اتوم‌های کاربن رابطۀ یگانه موجود است، الکان‌ها دارای مالیکول‌های زنجیرکاربنی بوده وسایکلوالکان‌ها دارای زنجیر بسته وحلقه می‌باشند. دراین فصل دانسته خواهد شد که الکان‌ها وسایکلوالکان‌ها کدام نوع مرکبات اند؟ منابع طبیعی آن‌ها کدام‌ها اند؟ دارای کدام خواص به خصوص می‌باشند؟ درکدام عرصه‌ها به کار میروند؟ فرق بین الکان‌ها وسایکلوالکان‌ها در کدام فکتور است؟ دراین فصل ابتدا الکان‌ها را توضیح نموده و بعد از آن به مطالعۀ سایکلوالکان‌ها می‌پردازیم.

۴ – ۱ : الکان‌ها (Alkanes)

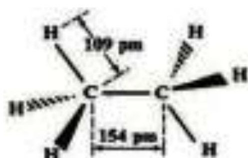
الکان‌ها مرکباتی اند که بین اتوم‌های کاربن، آن‌ها رابطهٔ ساده (یگانه) موجود بوده و ولانس‌های متباقی اتوم‌های کاربن توسط اتوم‌های هایدروجن مشبوع گردیده است. مرکبات سادهٔ آن‌ها میتان CH_4 وایتان C_2H_6 است. مالیکول میتان دارای ساختمان هند سی چهاروجهی بوده و رابطهٔ C–H درآنها در نتیجهٔ تداخل مستقیم اوربیتال sp^3 هایبرید کاربن و اوربیتال s هایدروجن برقرار گردیده و نوع رابطه مستحکم σ می‌باشد.

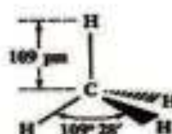
درشکل (4 - 1) زاویه، طول رابطه وهم ساختمان چهار وجهی مالیکول میتان ارائه گردیده است. طول رابطه به واحد پیکامتر $pm\,(10^{-12}m)$ ارائه شده است.

قرارداد بین المللی برای نمایش ساختمان روابط دریک مالیکول مطابق به شکل (4 - 2) بوده، طوری که خطوط باریک ـ C ـ نمایانگرروابطی اند که درسطح قرارداشته، علامهٔ مثلثی (◢) رابطهٔ پیشروی صفحه و علامه مثلثی (▨) رابطه عقب سطح را افاده می کنند.



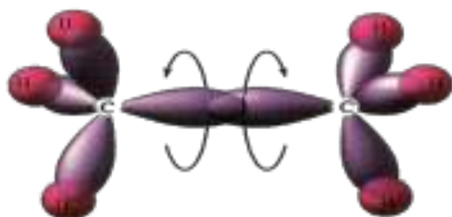
شکل (4 - 1) دوطریقه مختلف ارائهٔ مالیکول میتان.





شکل (4 - 2) قرارداد بین المللی برای نمایش رابطه‌ها در مالیکول میتان وایتان

مالیکول ایتان را می‌توان متشکل از ارتباط دو بقیه میتایل $-CH_3$ بایکدیگر تصور کرد. درگروپ میتایل $(-CH_3)$ هراتوم کاربن یک اوربیتال sp^3 هایبرید آزاد را دارا بوده و درموقع اتصال با همدیگر تداخل مستقیم اوربیتال‌های sp^3 – هایبرید اتوم کاربن رابطهٔ C–C را برقرار نموده که درشکل (4 - 3) نمایش داده شده است:



شکل (4 – 3) نمایش فضای مالیکول Ethane به وسیله مودل چوبی

الکان‌ها دارای فورمول عمومی (C_nH_{2n+2}) بوده و سر دستهٔ آن‌ها میتان و دومی آن ایتان، پروپان... است که به شکل هومولوک به اندازه یک گروپ متلین $-CH_2-$ از همدیگر فرق دارند.

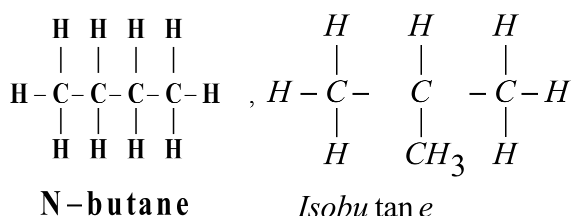
درجدول (4 - 1) نام‌ها و درجهٔ غلیان عدهٔ ازمرکبات این خاندان با رادیکال‌های یک ولانسه شان ارائه گردیده است. قابل یادآوری است که: پسوند ane نام الکان (Alkane) مربوطه در رادیکال آن به yl (Alkyl) تعویض می گردد.

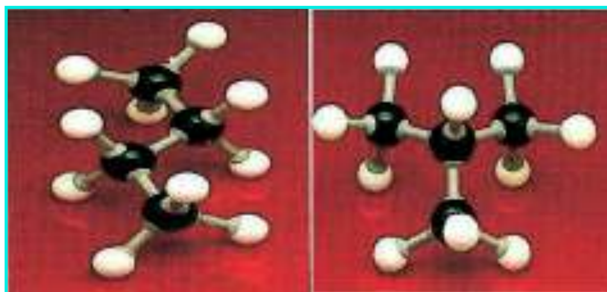
جدول (4. -1) نام الکان‌ها ورادیکال مربوطهٔ آنها:

نام	فورمول	نقطه غلیان	نام رادیکال	فورمول
Alkane	C_nH_{2n+2}	-	Alkyl	$-C_nH_{2n+1}$
Methane	CH_4	-161^0C	Methyl	CH_3-
Ethane	CH_3-CH_3	-89^0C	Ethyl	CH_2CH_2-
Propane	C_3H_8	-40^0C	Propyl	C_3H_7-
Butane	C_4H_{10}	-0.5^0C	Butyl	C_4H_9-
Pentane	C_5H_{12}	36^0C	Pentyl	$C_5H_{11}-$
Hexane	C_6H_{14}	68^0C	Hexyl	$C_6H_{13}-$
Heptane	C_7H_{16}	88^0C	Heptyl	$C_7H_{15}-$
Octane	C_8H_{18}	126^0C	Octyl	$C_8H_{17}-$
Nonane	C_9H_{20}	151^0C	Nonyl	$C_9H_{19}-$
Decane	$C_{10}H_{22}$	174^0C	Decyl	$C_{10}H_{21}-$

۴–۱–۱: ایزومیری الکان‌ها

ایزومیری در الکان‌ها از مرکب بیوتان آغاز می گردد؛ به طور مثال: بیوتان دارای دو ایزومیری بوده که فورمول‌های ساختمانی آن قرار ذیل است:





شکل (4 - 4) مودل مالیکول ساختمانی نارمل بیوتان وایزوبیوتان

قابل یاد آوری است که ایزومیری یک مرکب دارای خواص فزیکی مختلف اند ؛ به طور مثال: نقطهٔ غلیان نارمل بیوتان $-0.5°C$ و کثافت آن $0.106g/cm^3$ بوده و درحالی که نقطهٔ غلیان ایزوبیوتان $-11.6°C$ و کثافت آن $0.549g/cm^3$ است.

در الکان‌های زنجیری با ازدیاد تعداد اتوم‌های کاربن(n) در مالیکول آنها، تعداد ایزومیری‌ها تزاید می‌نماید، جدول ذیل را ملاحظه نمایید:

جدول (4 - 2) ایزومیری‌های بعضی الکان‌ها

تعداد اتوم‌های کاربن (n)	فورمول مالیکولی	تعداد ایزومیری
n=4	C_4H_{10}	2
n=6	C_6H_{14}	5
n=8	C_8H_{18}	18
n=10	$C_{10}H_{22}$	75
n=20	$C_{20}H_{42}$	به طور تقریبی "366 هزار
n=40	$C_{40}H_{82}$	درحدود $6.0 \cdot 10^{13}$

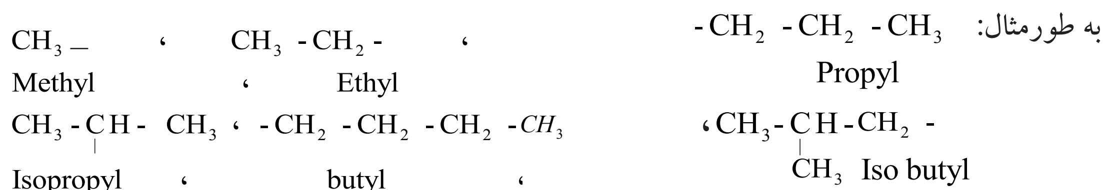
۴ - ۱ - ۲: نامگذاری الکان‌ها به اساس قواعد (IUPAC)

نامگذاری مرکبات عضوی از اهمیت ویژه برخورداراست؛ زیرا با توجه به فراوانی (بیش از بیست میلیون) این مرکبات و افزایش روزانهٔ آن‌ها نمی‌توان آن‌ها را خارج از قواعد نامگذاری نمود. اتحادیه بین المللی کیمیای تجربی و خالص (IUPAC) (International Union of Pure and Applied Chemistery) طریقه‌های را برای نامگذاری درنظر گرفته که به اساس آن می‌توان مرکبات عضوی را چنین نامگذاری کرد: با ارقام Metha، Etha، propa، Buta، penta، .... وغیره آشنـــایی دارید و هم Methane، Ethane، propane، Butane که مرکبات اولی الکان‌ها است، آشنا هستید، طوری که دیده می‌شود، پسوند (ane) در اخیر نام ارقام مذکورتحریر گردیده است که مشخص کنندهٔ نوع مرکب

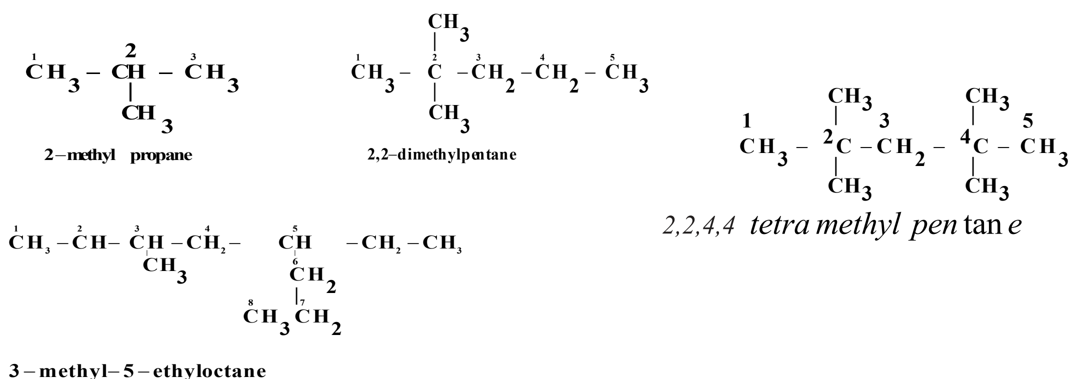
بوده و این ارقام مشخص کننده تعداد اتوم‌های کاربن در مرکب مطلوب می‌باشند، جدول (4 - 1) نام بعضی از الکان‌ها را نشان می‌دهد. الکان‌های دارندۀ زنجیر مستقیم را الکان‌های نارمل می‌نامند و به (n) مشخص شده اند.

اگر یک ویا چندین اتوم هایدروجن مالیکول الکان‌ها حذف شود و یا اتوم و مالیکول که دارای الکترون طاقه باشند، چنین ذرات را به نام رادیکال (Radical) یا بقیه عضوی فعال یاد می کنند، درصورتی که مرکبات مطلوب الکان بوده باشد ویک الکترون ولانسی اتوم کاربن مالیکول آن بدون جوره شدن باقی مانده باشد، به نام الکایل (Alkyl) یاد می‌شوند، دراین مرکبات پسوند ane نام آن‌ها در حالت داشتن یک الکترون طاقه به yl تعویض ونام رادیکال آن به دست می‌آید.

به طورمثال:



نامگذاری الکان‌های دارای زنجیرمنشعب طوری است که نخستین زنجیر طویل را در مالیکول الکان‌ها دریافت و نمبرگذاری می‌نمایند، نمبرگذاری را از همان انجام زنجیر آغاز می‌نمایند که انشعاب به آن نزدیک باشد، دراین صورت ابتدا نمبرکاربن که در آن‌ها بقیه نصب است به.... 3 , 2 , 1 وغیره تحریر و بقیه‌ها را که به آن وصل است بعد از نمبر کاربن تحریر می‌نمایند و دربین بقیه ونمبر کاربن مربوط آن علامـه (،) را قرار می‌دهند. ذکر بقیه‌ها به اساس بزرگی و کوچکی و یا به اساس تقدُم حرف اول نام آن به الفبای انگلیسی عملی می گردد و دراخیر نام الکان‌های دارای زنجـیر طویل درمرکب تحریر می گردد. درصـــورتی که بقیه‌های مشابه درزنجیر طویل نصب گردیده باشد، تعداد آن‌ها را به Di، Tetra، Tri وغیره مشخص می‌سازند؛ به طورمثال:

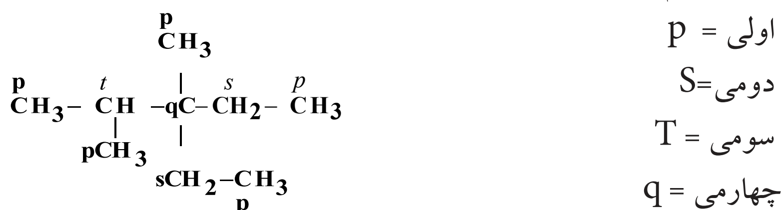


۴ –۱ –۳: نام گذاری اشتقاقی الکان‌های منشعب

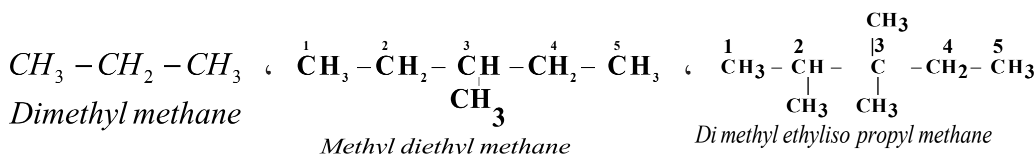
در این نوع نامگذاری انواع کاربن‌ها باید ابتدا مشخص گردد که عبارت از کاربن اولی، دومی، سومی و چهارمی می‌باشد. اتوم‌های کاربن که درمالیکول مرکبات عضوی یک الکترون ولانسی خودرا با اتوم

دیگر کاربن غرض تشکیل رابطه به مصرف رسانیده باشد، به نام کاربن اولی(primary carbon)یاد می‌شود، درصورتی که دوالکترون اتوم کاربن با دو اتوم دیگر کاربن غرض تشکیل رابطه به مصرف رسیده باشد، به نام کاربن دومی(secondary carbon) یاد شده و اگر سه الکترون ولانسی کاربن با سه اتوم کاربن دیگر غرض تشکیل رابطه به مصرف رسیده باشد، به نام کاربن سومی(Teritiary carbon) واگر هرچهار الکترون ولانسی اتوم کاربن با چهاراتوم دیگرغرض تشکیل رابطه به مصرف رسیده باشد، به نام کاربن چهارمی(quaternary carbon) یاد می‌شود؛ به طورمثال:

اولی = p
دومی=S
سومی = T
چهارمی = q



در نامگذاری اشتقاقی کاربنی که با بیشترین اتوم‌های دیگر کاربن رابطه داشته باشد، به حیث مرکز قبول شده و آن را به نام Methane یاد نموده و بقیه‌های که به این کاربن رابطه دارند، به حیث رادیکال‌ها(الکایل‌ها) قبول شده، دراین صورت اول نام بقیه‌های کوچک درنامگذاری ذکر گردیده و بعد از آن متوسط و دراخیر بقیه‌های بزرگ و بالاخره کلمهٔ (Methane) تحریرمی گردد.



۴–۱ –۴: خواص فزیکی الکان‌ها

در جدول ذیل بعضی از خواص‌های فزیکی الکان‌ها درج گردیده است:

جدول(4 - 3) بعضی از خواص‌های فزیکی

نام	فورمول	نقطهٔذوبان ^0C	نقطهٔغلیان	کثافت مخصوصه
Methane	CH_4	-182.5	-161.5	0.424
Ethane	C_2H_6	-183.7	-88.6	0.546
Propane	C_3H_8	-187.6	-42.2	0.585
Butane	C_4H_{10}	-138.3	-0.5	0.579
Pentane	C_5H_{12}	-129.7	+36.1	0.626
Hexane	C_6H_{14}	-95.3	68.8	0.659
Heptane	C_7H_{16}	90.6	98.4	0.684

Decane	$C_{10}H_{22}$	-30.0	173.0	0.730
Tetradecane	$C_{13}H_{28}$	+5.5	253.0	0.764
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	10.0	270.5	0.769
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	18.1	287.5	0.775
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	36.5	344.0	0.778
pentacontane	$C_{50}H_{102}$	93.0	421.0	0.942
Hectane	$C_{100}H_{202}$	115.5	-	-

طوریکه در جدول دیده می‌شود، چهار مرکب اول هومولوگ این خاندان در شرایط ستندرد به حالت گازیافت شده ودارندهٔ 5 الی16 اتوم کاربن به حالت مایع وبالاتر از آن به حالت جامد یافت می‌شوند. در سلسلهٔ هومولوگی الکان‌ها درجهٔ غلیان، ذوبان وکثافت مخصوصهٔ آن‌ها به تدریج ازدیاد می‌یابد. در ایزومیری الکان‌ها نیز درجهٔ غلیان فرق دارد؛ طوری که ایزومیرهای نارمل دارای نقطهٔ غلیان بلند وایزومیری‌های دارای انشعابات بیشتر، دارای نقطهٔ غلیان پایین اند؛ زیرا درالکان‌های منشعب قوای واندر والس کمتر بوده وقوهٔ جذب بین ذرات کمتر می‌باشد، ازاین سبب با حرارت کم غلیان می‌نمایند.

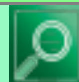


فکر کنید

کدام یکی از الکان‌های نارمل زنجیری مرکباتی دارای فورمول جمعی ذیل به زودی ذوب می گردد؟

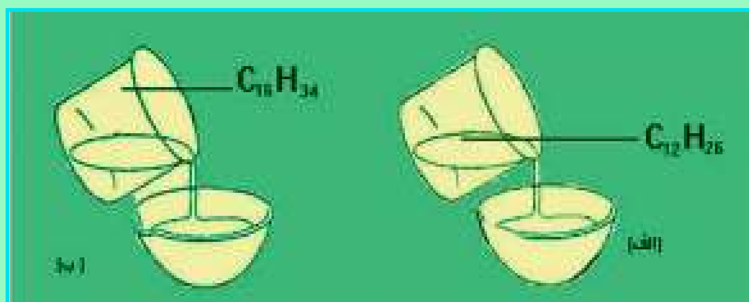
$C_{45}H_{92}$ و $C_{32}H_{66}$

لزوجیت الکان‌های مایع با ازدیاد تعداد اتوم‌های کاربن آن‌ها (کتلهٔ مالیکولی نسبتی) زیادتر می گردد.



فعالیت: حل کنید.

اشکال ذیل را ملاحظه نموده، بگویید که کدام الکان سریع تر از دیگر به کتالی می‌ریزند؟



شکل (4 – 5) الف – سرعت حرکت   ب – سرعت حرکت

۴ –۱ –۵ : خواص کیمیاوی الکان‌ها

فعالیت کیمیاوی الکان‌ها کمتر بوده؛ ازاین سبب آنهارا به نام پارافین (Paraffin)؛ یعنی کم میل یاد می‌نمایند. چون تمام روابط در مالیکول‌های الکان‌ها یگانه و از نوع سگما می‌باشد؛ ازاین سبب تنها تعاملات تعویضی را انجام می‌دهند.

الکان‌ها با آکسیجن تعامل نموده مرکبات آکسیجن دار عضوی را تشکیل می‌دهند. در زیر بعضی تعاملات الکان‌ها را مطالعه می‌نماییم:

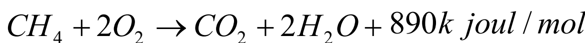
۴ –۱ –۵ –۱: اکسید یشن الکان‌ها

الکان‌ها در شرایط عادی در مقابل آکسیجن هوا و اکسیدانت‌ها (عامل اکسیدینشن) مقاوم بوده، در صورتی که پارافین‌ها درهوا محترق گردند، با شعلهٔ آبی سوخته، به کاربن دای اکساید، آب وانرژی مبدل می گردد:



$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + E$$

الکان‌ها مواد خوب سوختی بوده واز احتراق آن‌ها انرژی زیاد تولید می گردد؛ به طور مثال:



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 890k\ joul/mol$$



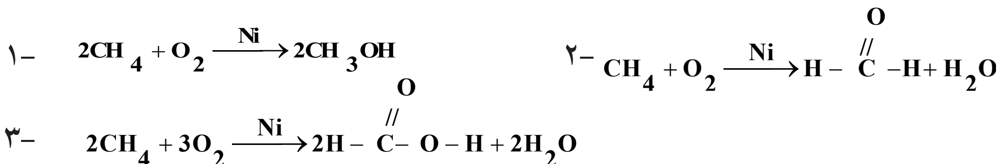
شکل (4 - 6) سوختن گاز طبیعی

از احتراق یک کیلوگرام گاز میتان 55625 کیلوژول انرژی آزاد می گردد. احتراق یکی از عمده‌ترین تعاملات پارافین می‌باشد که در عمل از آن استفاده می‌شود.

گاز طبیعی مخلوط هایدروکاربن‌ها بوده 90 فیصد آن را میتان تشکیل نموده است.

از اکسیدیشن الکان‌ها در شرایط مناسب می‌توان الکول‌ها، الدیهایدها وتیزاب‌ها را به دست آورد که درمورد استحصال مرکبات فوق معلومات داده خواهد شد، دراین مبحث احتراق بعضی از مرکبات کیمیاوی را مطالعه می‌نماییم.

اگر میتان توسط آکسیجن هوا در موجودیت کتلست اکسیدیشن گردد، میتانول، فارم الدیهاید وفارمیک اسید تولید می گردد:



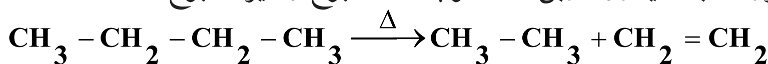
۱– $2CH_4 + O_2 \xrightarrow{Ni} 2CH_3OH$

۲– $CH_4 + O_2 \xrightarrow{Ni} H-\overset{\overset{\displaystyle O}{/\!/}}{C}-H + H_2O$

۳– $2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{Ni} 2H-\overset{\overset{\displaystyle O}{/\!/}}{C}-O-H + 2H_2O$

۴ –۱ –۵ –۲: تعامل کرکنگ (Cracking) (انشقاق): هرگاه الکان‌ها تا400 - 600 درجه سانتی گرید حرارت داده شود، دراین صورت قطع متجانس رابطهٔ کاربن– کاربن مالیکول‌های الکان‌ها صورت گرفته که این عملیه را به نام انشقاق (Cracking) یاد می‌نمایند. Cracking کلمهٔ

انگلیسی بوده که به معنی چاک کردن است، در این جا نیز به همین مفهوم به کاررفته و عبارت از انشقاق هایدروکاربن‌های بزرگ به هایدروکاربن‌های کوچک مشبوع و غیر مشبوع است:

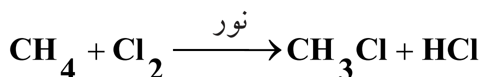


$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH_3+CH_2=CH_2$$

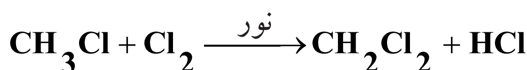
تعامل انشقاق در صنعت رول اساسی را دارا بوده که به کمک آن نفت خام را به درجه‌های بلند حرارت به اجزای کوچک قیمتی از قبیل پترول، دیزل، تیل خاک وغیره مبدل می‌سازند.

۴–۱–۵–۳: هلوجنیشن

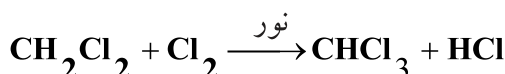
هلوجنیشن از جملهٔ مهم ترین تعاملات الکان‌ها می‌باشد، در عملیهٔ هلوجنیشن علاوه از کلورین، فلورین نیز مورد استفاده قرار می گیرد، آیودین قادر به تعویض مستقیم هایدروجن الکان‌ها نمی‌باشد؛ اما فلورین به شدت عمل می‌نماید که باید در عملیهٔ فلورینیشن احتیاط شود. کلورینیشن الکان‌ها به حرارت 300 درجهٔ سانتی گراد صورت می گیرد. جریان کلورینیشن میتان را با مراحل آن می توان قرار ذیل ملاحظه کرد:



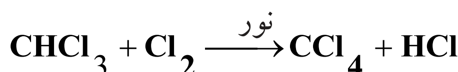
$$CH_4+Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CH_3Cl+HCl$$



$$CH_3Cl+Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CH_2Cl_2+HCl$$



$$CH_2Cl_2+Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CHCl_3+HCl$$

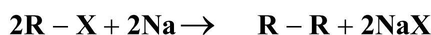


$$CHCl_3+Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CCl_4+HCl$$

۴–۱–۶: استحصال الکان‌ها

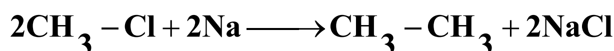
الکان‌ها در نفت به مقدار زیاد به شکل مخلوط موجود است که می توان آن‌ها را از نفت جدا کرد، همچنان گاز طبیعی مخلوط الکان‌های گازی می‌باشد؛ لاکن الکان‌ها را می‌توان به طریقه‌های ذیل نیز به دست آورد:

1 – **به طریقهٔ سنتیز ورتس:** یکی از طریقه‌های مهم استحصال الکان‌ها طریقهٔ ورتس است؛ در این طریقه هلایدهایدروکاربن‌ها را با سودیم فلزی تعامل داده، در نتیجه الکان حاصل می گردد:



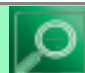
$$2R-X+2Na \rightarrow R-R+2NaX$$

Alkylhalide   Alkane



$$2CH_3-Cl+2Na \longrightarrow CH_3-CH_3+2NaCl$$

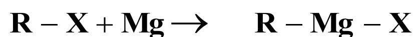
Methylchloride   Ethane



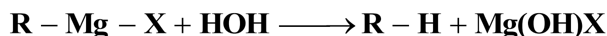
فعالیت

کدام هلاید الکان با سودیم تعامل داده شود تا هگزان تشکیل گردد؟ اگر $2-iodo\,butane$ با سودیم تعامل داده شود، کدام الکان حاصل خواهد شد؟ معادلهٔ تعامل آن را تحریر دارید

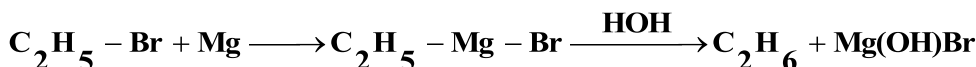
1 – طریقه گرنیارد: در سال 1901 عالمی به نام گرینارد (Victor Grignard) یک مرکب عضوی هلاید مگنیزیم را قرار معادلهٔ زیر به دست آورده، آن را هایدرولیز نموده که در نتیجه الکان‌ها ودیگر مرکبات هایدروکاربن را به دست آورد:



$$R-X+Mg \rightarrow R-Mg-X$$



$$R-Mg-X+HOH \longrightarrow R-H+Mg(OH)X$$

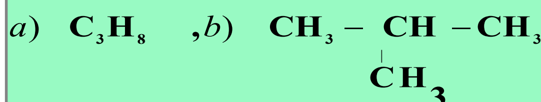


$$C_2H_5-Br+Mg \longrightarrow C_2H_5-Mg-Br \xrightarrow{HOH} C_2H_6+Mg(OH)Br$$



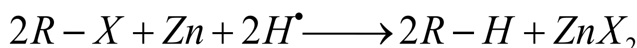
فعالیت

به اساس تعامل گرینارد مرکبات زیر را استحصال ومعادله کیمیاوی آن‌ها را تحریر دارید.

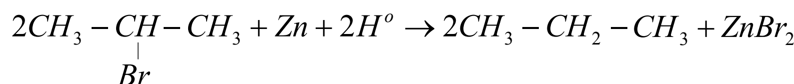


$a)\ C_3H_8 \quad ,b)\ CH_3-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_3$

3 – از ارجاع نمودن الکایل هلایدها نیز می‌توان الکان‌ها را به دست آورد؛ طوری که الکایل هلایدها را با جست فلزی تعامل داده، درنتیجه الکان و هلاید جست حاصل می‌گردد:

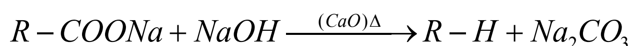


$$2R-X+Zn+2H^{\bullet} \longrightarrow 2R-H+ZnX_2$$

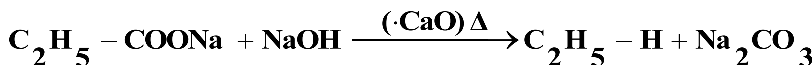


$$2CH_3-\underset{\substack{|\\Br}}{CH}-CH_3+Zn+2H^o \rightarrow 2CH_3-CH_2-CH_3+ZnBr_2$$

4 – از حرارت دادن نمک فلزی کاربوکسلیک اسیدها با سودالایم (مخلوط کلسیم اکساید و سودیم هایدروکساید) می‌توان الکان‌ها را به دست آورد:

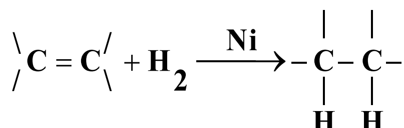


$$R-COONa+NaOH \xrightarrow{(CaO)\Delta} R-H+Na_2CO_3$$

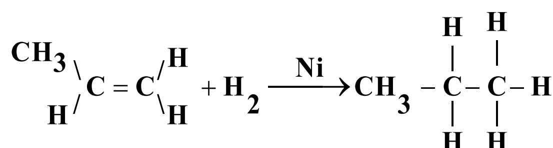


$$C_2H_5-COONa+NaOH \xrightarrow{(\cdot CaO)\ \Delta} C_2H_5-H+Na_2CO_3$$

5 – از هایدروجنیشن الکین‌ها والکاین‌ها در موجودیت کتلست نکل، پلاتین وغیره الکان‌های ایزولوگ شان حاصل می‌گردد:



$$>C=C< + H_2 \xrightarrow{Ni} -\underset{\substack{|\\H}}{\overset{|}{C}}-\underset{\substack{|\\H}}{\overset{|}{C}}-$$



$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{C}}-\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{C}}-H$$

۴ –۱ –۷: میتان (Methane)

ساده ترین هایدروکاربن پارافین، میتان بوده که به نام‌های مختلف نیز یاد میگردد و دلیل آن مربوط به چگونه گی پیدایش آن می‌باشد، چون این گاز از گنده شدن مواد عضوی درخندق‌ها حاصل می گردد، ازاین سبب به نام گاز خندق یاد می‌شود، به همین ترتیب این گاز در معادن نیز یافت شده؛ بنابرآن به نام گاز معادن نیز یاد می گردد. تراکم گاز میتان در معادن سبب انفجارات مهلك و خطرناك شده؛ ازاین سبب به نام (Firedamp) یعنی بخار آتشزا نیز یاد می‌شود.

اتموسفیر سیاره‌های بزرگ (زحل ومشتری) دارای میتان است. این امر دلالت بر آن می‌نماید که میتان در شرایط طبیعی در عدم موجودیت قوۀ حیاتی نیز تشکیل می گردد.

در داخل زمین مقدار زیاد ذخایر گازات محترقه موجود است که آن‌ها به حالت آزاد به شکل گاز طبیعی (ذخایر در داخل قشرضخیم زمین) وبه حالت محلول در نفت ویا آبهای تحت الارضی به حیث گازات ضمیمۀ نفت یافت می‌شوند. درگاز طبیعی 98% میتان موجود بوده، وبه شکل مخلوط ایتان، پروپان وغیره نیز موجود می‌باشد. گازهای ضمیمۀ تیل دارای کمترین مقدار میتان است که 30 الی 80% است؛ اما مرکبات هومولوگ آن؛ یعنی ایتان 4 الی 20 فیصد، پروپان 5 الی 22 فیصد، بیوتان 5 الی 20 فیصد موجود است، دیگر گازات نیز دراین گاز موجود است. الکان‌های عالی در ترکیب نفت شامل است.

به طور اوسط از یک متر مکعب گاز طبیعی 46000 کیلو ژول حرارت تولید می‌شود که برای ذوب 30 کیلوگرام چدن کافی می‌باشد.

۴ –۱ –۷ - ۱: خواص فزیکی میتان

میتان گاز بی بو، بی ذایقه و بی رنگ بوده ونسبت به هواسبک می‌باشد. سنگینی آن نسبت به هوای خشک $d = \frac{M}{29} = \frac{16}{29}$ است. مالیکول میتان غیر قطبی بوده و قوۀ جاذبه بین مالیکول‌های میتان قوۀ واندر والس ولندن است. این قوه نسبت کوچکی مالیکول‌های میتان بسیار ضعیف بوده، از این سبب نقطۀ غلیان وذوبان آن بسیار پایین است. میتان در آب حل نمی‌شود.



فعالیت

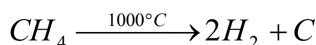
1 - کثافت مخصوصۀ یک الکان نظر به هوا1.52است، کتلۀ مالیکولی و فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

2 - کتلۀ مالیکولی یک الکان 62 است، کثافت مخصوصۀ آن را دریافت نمایید.

۴ –۱ –۷ - ۲: خواص کیمیاوی میتان

گازطبیعی که 98% آن را میتان تشکیل میدهد، آن را به حیث مادۀ خام کیمیاوی برای استحصال مواد ذیل به کار می‌برند:

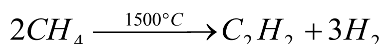
1 – استحصال دوده (soot) و هایدروجن به طریقهٔ پایرولیز (Pyrolysis)



$$CH_4 \xrightarrow{1000°C} 2H_2 + C$$

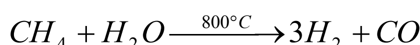
دوده به حیث مادهٔ اضافی در مواد خام رابر به کاربرده می‌شود وهم از آن در دباغی (صنعت چرم) به حیث رنگ استفاده به عمل می آید.

2 – برای استحصال استلین از میتان استفاده می کنند:



$$2CH_4 \xrightarrow{1500°C} C_2H_2 + 3H_2$$

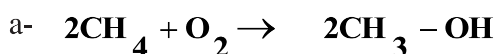
3 – میتان را با بخارات آب تعامل داده گاز کاربن مونواکساید وهایدروجن را به دست می‌آورند:



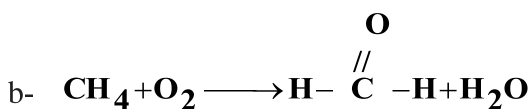
$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{800°C} 3H_2 + CO$$

به این اساس از محصولات فوق میتایل الکول را به دست می‌آورند.

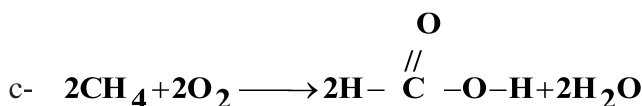
4 – از تعامل اکسیدیشن میتان، میتایل الکول، فارم الدیهاید و فارمیك اسید را به دست می آورند:



a- $$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CH_3 - OH$$

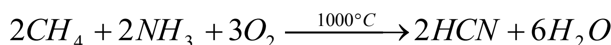


b- $$CH_4 + O_2 \longrightarrow H-\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}-H + H_2O$$



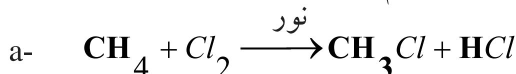
c- $$2CH_4 + 2O_2 \longrightarrow 2H-\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}-O-H + 2H_2O$$

5 – از پایرولیز میتان و امونیا درموجودیت آکسیجن، هایدروجن سیناید حاصل می گردد:

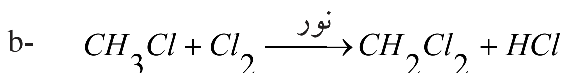


$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{1000°C} 2HCN + 6H_2O$$

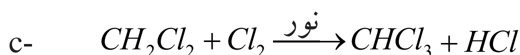
6 – از کلورینیشن میتان، میتایل کلوراید، متلین کلوراید، کلوروفارم و کاربن تتراکلوراید حاصل می‌شود:



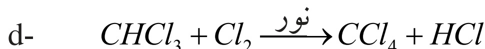
a- $$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CH_3Cl + HCl$$



b- $$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CH_2Cl_2 + HCl$$

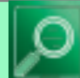


c- $$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CHCl_3 + HCl$$



d- $$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CCl_4 + HCl$$

میتان را می‌توان قرار طریقه‌های عمومی الکان‌ها استحصال نمود:

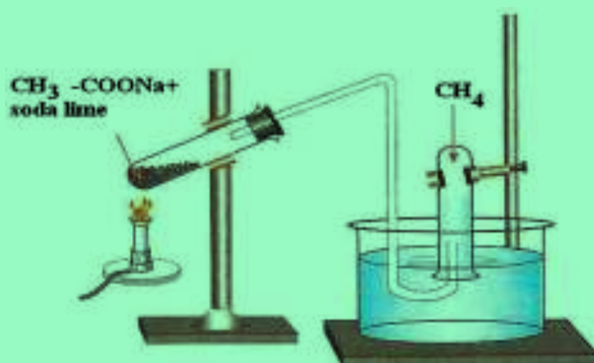


فعالیت

استحصال میتان

مواد مورد ضرورت: تست تیوب دوعدد، پایه همراه گیرا دوعدد، نل زانوخم، کارک سوراخ دار، تشت پر از آب، منبع حرارت، سودا لایم (مخلوط سودیم هایدروکساید و کلسیم اکساید)، سودیم اسیتات.

طرزالعمل: قرار شکل (4 - 7)مقدار سودیم اسیتات را با سودا- لایم در یک تست تیوب انداخته دهن تست تیوب را باکارک سوراخ دار بسته نمایید، از سوراخ کارک یک نل زانوخم را به تست تیوب دیگر که در تشت پر از آب سرچپه قرار دارد، داخل نمایید؛ سپس محتویات داخل تست تیوب را حرارت دهید، تغییرات وتعاملاتی را که مشاهده می کنید، تحریر داشته، معادلۀ تعامل محتویات تست تیوب را تحریر نموده و بگویید که گاز جمع شده در تست تیوب سرچپه در تشت پر از آب کدام گاز خواهد بود؟

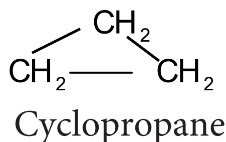


شکل (4 - 7) دستگاه استحصال میتان

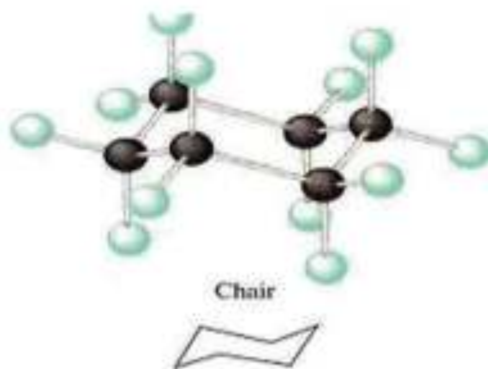
۴ –۲: مرکبات حلقوی (سایکلوالکان‌ها)

فورمول عمومی سلسلۀ هومولوگ سایکلو پارافین ها C_nH_{2n} یا $(CH_2)n$است که به این ترتیب مالیکول سایکلوپارافین‌ها نسبت به الکان ایزولوگ شان دو اتوم‌هایدروجن کمترا دارا اند.

دریک سلسلۀ از مرکبات مشبوع دواتوم کاربن می‌توانند بین خود رابطه اشتراکی یگانـــــــه (به طور کامل مشابه به رابطه‌های $sp^3-hybrid$ دو اتوم کاربن وسطی که بیشترازیک ویا چندین بقیه $-CH_2$ بین آن‌ها موجود باشد) درحلقه برقرارنمایند، این نوع مرکبات به نام سایکلوالکان‌ها (Cycloalkanes) یاد می‌شوند که اولین مرکب آنها C_3H_6 با فورمول مشرح ذیل می‌باشد:



مرکبات دیگرآن عبارت از Cyclo hexane، Cyclo pentane، Cyclo butane وغیره است. سایکلوهکزان دارای فورمول جمعی C_6H_{12} وطبق قانون لیویس به شکل شش ضلعی ساده دریک سطح تحریر می‌گردد؛ اما در حقیقت اتوم‌های کاربن با ساختمان چهاروجهی بوده، مسطح نمی‌باشد. در شرایط عادی فورمولی که نشان دهندهٔ پایدارترین حالت مالیکول سایکلوهکزان است، به شکل چوکی بوده. (مانند چوکی‌های که درکناردریا از آن استفاده می‌گردد) در شکل (8 - 4) ساختمان فضایی سایکلو هکزان به شکل چوکی نمایش داده شده است:



درشـــــکل (8 - 4) ساختمان فضایی سایکلو هکزان به شکل چوکی

۴ –۲ - ۱: پیدایش سایکلو الکان‌ها

سایکلو الکان‌ها به مقدار زیاد درطبیعت منتشر بوده ومرکبات مذکور یکی از اجزای تشکیل دهندهٔ عمدهٔ نفت است.(درنفت باکو واکراین زیاد یافت می‌شود) سایکلو الکان‌ها را برای اولین بار درنفت عالم روسی به نام مارکوفنیکوف (Markovnikov) کشف کرد، عالم مذکور این هایدروکاربن‌ها را به نام نفتین (Naphthenes) یاد کرد، موصوف دریافت نمودکه در طبیعت سایکلوالکان‌ها پنج ضلعی وشش ضلعی ؛ یعنی سایکلوپنتان، سایکلوهکزان ومشتقات آن‌ها بیشتر منتشر می‌باشد.

سایکلوالکان‌ها در روغن‌های ایـــتری نبـاتی یافت می گردد. اسکلیت کاربنی هومولوگ سایکلوهگزان (1-methyl-4- isopropyl cyclohexane) اساس بسیاری از ترپین‌ها (Terpenes) را تشکیل می‌دهد که از جملهٔ مرکبات عمدهٔ طبیعی است.

بیشتر بیاموزید: ترپین‌ها (Terpenes) عبارت از هایدروکاربن‌های مفر ومعطر با فورمول بسیط $C_{10}H_{16}$ و فورمول عمومی آن $(C_5H_8)_n$ است. ترپین‌ها از اهمیت علمی وصنعتی زیاد تر برخوردار اند وتشکیل دهندهٔ اساسی اکثر نباتات اند. ترپین‌ها اجزای مواد خوشبوی بوده ودر عطر سازی به کارمی‌رود. این مرکبات را می‌توان از نباتات به دست آورد.

۴ –۲ - ۱ - ۱: خواص فزیکی

درجه ذوبان سایکلوالکان‌ها نسبت به الکان‌های ایزولوگ آن‌ها بلند می‌باشد؛ جدول ذیل را ملاحظه نمایید:

جدول (4 – 3) مقایسهٔ درجهٔ ذوبان سایکلوالکان‌ها با الکان‌های ایزولوگ آن‌ها

نارمل الکان‌ها و سایکلوالکان‌ها	فورمول	درجهٔ ذوبان	درجهٔ غلیان
پروپان سایکلو پروپان	$CH_3-CH_2-CH_3$ △	-187 -127	-42 -33
بیوتان سایکلوبیوتان	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ □	-135 -90	-0.5 13
پنتان سایکلو پنتان	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ ⬠	-130 -94	36 49
هگزان سایکلوهگزان	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ ⬡	-95 7	69 81

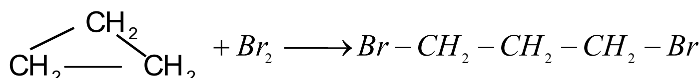
سایکلو پروپان و سایکلو بیوتان به حالت گازیافت شده و سایکلوالکان‌های دارندهٔ تعداد اتوم‌های کاربن بالاتراز چهار به حالت جامد یافت می‌شوند.

۴ –۲ - ۱ – ۲: خواص کیمیاوی سایکلوالکان‌ها

سایکلوالکان‌های دارای حلقهٔ کوچکتر تمایل به تعاملات جمعی را دارا بوده که حلقهٔ آن‌ها باز گردیده، الکان‌هاومشتقات آن‌ها را تشکیل می‌دهند وخاصیت الکین‌ها را از خود نشان می‌دهند. حلقه‌های دارندهٔ 5 – 7 کاربن دارای ثبات زیاد بوده؛ مانند: هایدروکاربن‌های مشبوع تعاملات تعویضی را انجام می‌دهند:

۱ – عمل هلوجنها بالای سایکلوالکان‌ها

سایکلوالکان‌های دارندهٔ حلقهٔ کوچک ومشتقات آن‌ها با برومین به آسانی تعامل نموده، درنتیجه حلقهٔ آن‌ها باز ومشتقات برومینی الکان‌ها (*1.3 – di bromo alkanes*) را تشکیل می‌دهند:

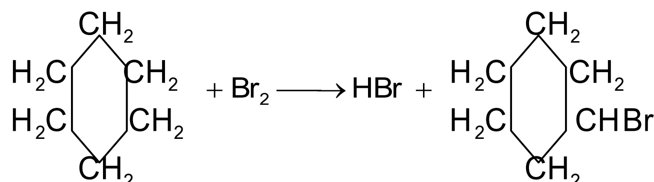


$$+Br_2 \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br$$

تعامل فوق نسبت به برومینیشن پروپلین بطی است وتعامل برومینیشن سایکلوبیوتان به حرارت بلند صورت گرفته وبطی می‌باشد ومرکب مذکور به حرارت بلند برومین را آهسته تر در خود نصب نموده ومرکب 1,4 – di bromo butan را تولید میکند:

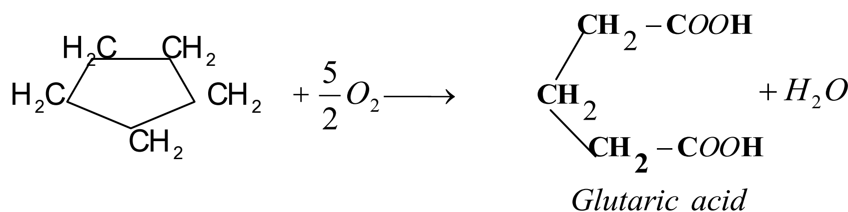


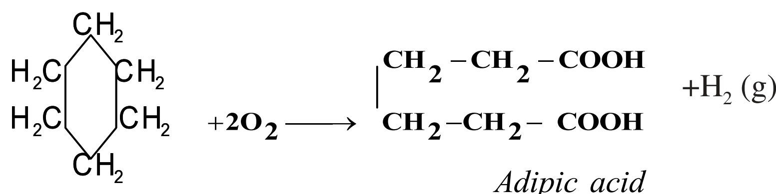
دراثرعمل هلوجنها حلقهٔ سایکلوپنتان وسایکلو هگزان باز نگردیده؛ بلکه تعویض اتومها هایدروجن آن‌ها به هلوجنها صورت می گیرد:



۲ – اکسیدیشن سایکلوالکان‌ها

سایکلوپروپان ومشتقات آن‌ها به حرارت عادی توسط محلول پوتاشیم پرمنگنات درمحیط خنثی ویا القلی به آهسته گی اکسیدی گردیده و به واسطهٔ اکسیدانت‌های قوی وحرارت زیاد سایکلوالکان‌های دیگر نیز اکسیدی می گردند، دراین صورت حلقه قطع واسیدهای دوقیمته با عین تعداد کاربن حاصل می گردند:





۴ – ۲ - ۲: ساختمان و نامگذاری مرکبات حلقه‌یی

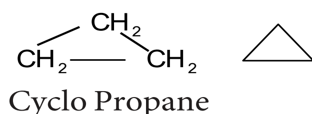
اتوم‌های کاربن در مالیکول مرکبات حلقه‌یی مانند الکان‌ها توسط رابطهٔ یگانه باهم وصل گردیده که به نام رابطهٔ سگما یادشده است و اتوم‌های کاربن هایبیرید sp^3را دارا اند.

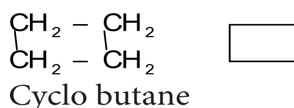
فورمول عمومی سلسلهٔ هومولوگ سایکلو پارافین‌ها C_nH_{2n} یا $(CH_2)n$است؛ به این ترتیب مالیکول سایکلوپارافین‌ها نسبت به الکان ایزولوگ شان دو اتوم‌هایدروجن کمتررا دارا اند.

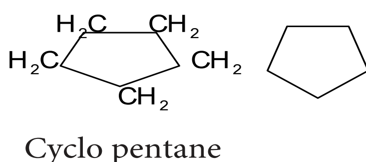
نامگذاری سایکلوالکان‌ها با علاوه نمودن پیشوند (prefix) سایکلو (Cyclo) به نام الکان ایزولوگ آن‌ها صورت می گیرد.

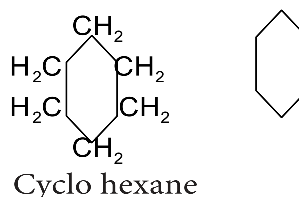
برای تحریر فورمول‌های سایکلو الکان‌ها از فورمول‌های شرطی آن‌ها استفاده می‌نمایند که در آن‌ها

سمبول‌های عناصر تحریر نمی‌گردد؛ به طورمثال:



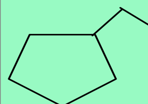


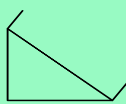


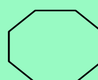


فعالیت

در ذیل فورمول‌های شرطی سایکلوالکان‌ها تحریر گردیده است، شما فورمول مشرح آن‌ها را تحریر ونامگذاری نمایید:



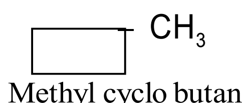




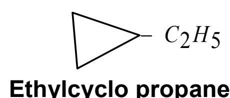


۴ – ۲ – ۳: ایزومیری سایکلوالکان‌ها

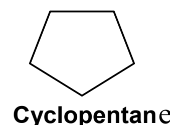
ایزومیری ساختمانی سایکلوالکان‌ها مربوط به جسامت حلقه، ساختمان زنجیرجانبی وموقعیت زنجیر آن‌ها است، در ذیل فورمول پنج ایزومیر مرکب با نام‌های آن‌ها تحریر گردیده است که مطلب فوق را توضیح می‌نماید:



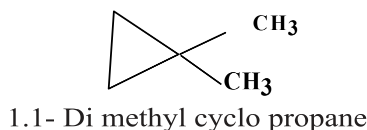
Methyl cyclo butan



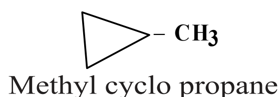
Ethylcyclo propane



Cyclopentane

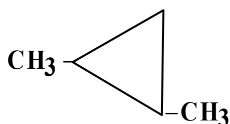


1.1- Di methyl cyclo propane

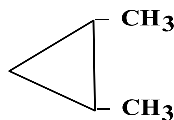


Methyl cyclo propane

سایکلوپارافین‌ها دارای ایزومیری‌های فضایی نیز بوده واین ایزومیری وقتی به ملاحظه می‌رسد که مواد دارای یک نوع فورمول ساختمانی بوده؛ لاکن موقعیت فضایی اتوم‌ها از یکدیگر فرق داشته باشد. ایزومیری فضایی در سایکلوالکان‌ها مربوط به موقعیت فضایی زنجیرجانبی نظر به حلقه می‌باشد، این نوع ایزومیری را به نام ایزومیری هندسی (Geometric isomerism) یا ایزومیری ترانس و سیس (Trans, cis isomerism) یاد می کنند. اگر بقیه‌های موجود در سایکلوالکان‌ها به یک سطح حلقه‌ها قرار داشته باشد، این نوع ایزومیری را به نام سیس (Cis)یاد می‌نمایند، درصورتی که بقیه‌ها در سطوح مختلف حلقه قرار داشته باشند، به نام ترانس (Trans) یاد می گردد؛ به طورمثال:

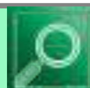


Transdi methylcyclopropane



Cis di methyl cyclopropane

ایزومیری سیس و ترانس دارای خواص کیمیاوی و فزیکی مختلف اند.



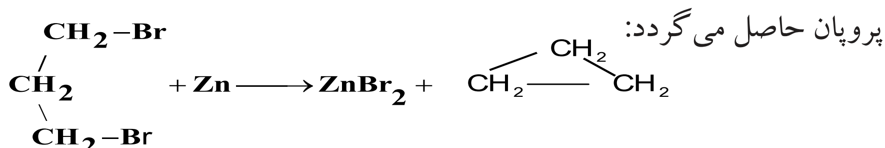
فعالیت

فورمول ایزومیری‌های ساختمانی وفضایی سایکلوالکان‌های ذیل را تحریر ونام گذاری نمایید:

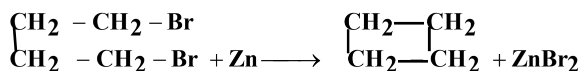
Di ethylcyclopentane , Dichlorocyclo butane, trimethyl cyclo hexane

۴–۲ - ۴: استحصال سایکلوالکان‌ها

طریقهٔ عمومی استحصال سایکلوالکان‌ها عبارت از عمل فلزات بالای مشتقات دای هلایدهای الکان‌ها است؛ به طورمثال: اگر $1,3-diboromopropane$ با فلز جست تعامل داده شود، سایکلو پروپان حاصل می گردد:



از مرکب $1,4-diboromobutane$ میتوان سایکلوبیوتان را به دست آورد:



1,4 - di bromo butane cyclo butane

۴ – ۲ - ۵: مرکبات مهم سایکلوالکان‌ها

سایکلو پنتان در نفت یافت شده وآن را درمادهٔ مهم احتراقی موتورها غرض بلند بردن کیفیت آن علاوه می‌نمایند؛ همچنان مرکبات مذکور را درسنتیزهای مختلف استعمال می کنند.

نفت دارای مشتقات کاربوکسیل دار سایکلوپنتان؛ یعنی سایکلو پنتان کاربوکسلیک اسید و هومولوگ‌های آن که به نام نفتینک اسید (Naphthnec acid) یاد می گردد، نیز موجود است.



خلاصۀ فصل چهارم

* الکان‌ها مرکباتی اند که بین اتوم‌های کاربن آن‌ها رابطۀ ساده (یگانه) موجود بوده و ولانس‌های متباقی اتوم‌های کاربن توسط هایدروجن مشبوع گردیده است.
* چهار مرکب اول هومولوگ الکانها در شرایط ستندرد به حالت گازیافت شده ودارندۀ 5 الی 16 کاربن به حالت مایع وبالاتر از آن به حالت جامد یافت می‌شوند.
* فعالیت کیمیاوی الکان‌ها کمتر بوده؛ ازاین سبب آنهارا به نام پارافین (Paraffins) یعنی کم میل یاد می‌نمایند.
* دریک سلسله ازمرکبات مشبوع دواتوم کاربن می‌توانند بین خود رابطه اشتراکی یگانه (به طور کامل مشابه به رابطه‌های $sp^3 - hybrid$ دواتوم کاربن وسطی که بیشترازیک ویا چندین بقیه CH_2 بین آن‌ها موجود باشد) به شکل حلقه رابطه برقرارنمایند، این مرکبات به نام سایکوالکان‌ها (Cycloalkanes) یاد می‌شوند که اولین مرکب آن‌ها سایکلو پروپان است:
* سایکلوالکان‌ها در روغن‌های ایتری Ethereal Oil (نباتی) یافت می گردد. اسکلیت کاربنی هومولوگ سایکلوهگزان (1-methyl 4 - isopropyl cyclo hexane) اساس بسیاری از ترپین‌ها (Terpenes) را تشکیل می‌دهد.
* فورمول عمومی سلسلۀ هومولوگ سایکلو پارافین‌ها C_nH_{2n} یا $(CH_2)n$ است که به این ترتیب مالیکول سایکلوپارافین‌ها نسبت به الکان ایزولوگ شان دو اتوم‌هایدروجن کمتررا دارا اند.
* سایکلوالکان‌های دارای حلقۀ کوچکتر تمایل به تعاملات جمعی را دارا بوده که حلقۀ آن‌ها باز گردیده، الکان‌هاومشتقات آن‌ها را تشکیل می‌دهند که خاصیت الکیـن‌ها را نشان می‌دهند.
* حلقه‌های دارندۀ 5 – 7 کاربن دارای ثبات زیاد بوده، مانند هایدروکاربن‌های مشبوع تعاملات تعویضی را انجام می‌دهند:

سؤالات فصل چهارم

سؤالات چهار جوابه

1 – الکان‌ها مرکباتی اند که بین اتوم‌های کاربن آن‌ها رابطۀ --- موجود است.

الف – ساده ب – یگانه ج – دوگانه د – الف وب هردو درست است

2 – الکان‌ها دارای کدام یک از فورمول عمومی ذیل اند؟

الف – C_nH_{2n} ب – C_nH_{2n+2} ج – C_nH_{2n-2} د – C_nH_{2n-1}

3 – نام مرکب $\overset{1}{C}H_3 - \underset{CH_3}{\overset{2}{C}H} - \underset{CH_3}{\overset{3}{C}H} - \overset{4}{C}H_2 - \overset{5}{C}H_3$ عبارت است از:

الف – 2,3 - di mthyl pentane ، ب – 3,3 - di mthyl pentane

ج – 4.3 – Dimethyl pentane د – 1,3 - di mthyl pentane

4 – پسوند ane نام الکان (Alkane) مربوط در رادیکال آن به کدام پسوند تعویض می گردد؟

الف – ene ب – yne ج – yl د – al

5 – الکان‌های دارندۀ 5 الی 16 انواع کاربن به کدام حالت یافت می‌شوند؟

الف – جامد ب – گاز ج – مایع د – پلازما

6 - فعالیت کیمیاوی الکان‌ها کمتر بوده؛ ازاین سبب آنهارا به نام------ یاد می‌نمایند.

الف - پارافین ب - Paraffin ج- الف وب هردودرست است د - هیچکدام

7 - از احتراق یک کیلوگرام میتان ---- انرژی آزاد می گردد.

الف - 55625 کیلوژول ب - 57000 ژول ج - 57000 میگا ژول د - هیچکدام

8 - نامگذاری سایکلوالکان‌ها با علاوه نمودن پیشوند (prefix) --- به نام الکان ایزولوگ آن‌ها صورت می گیرد.

الف - سایکلو ب - Cyclo ج - الکایل د - الف وب هردو درست است.

9 - سایکلو الکان‌ها را برای اولین بار درنفت توسط عالم روسی به نام --- کشف کرد،

الف - مارکوفنیکوف ب - Markovnikov ج - الف وب د- زایتسف

10 -درتمام الکان‌ها چرخش آزادانه به دور محور رابطهٔ C–C موجود بوده تا زوایای روابط آن‌ها به ---بالغ گردد.

الف - 109 درجه و 28 دقیقه ب - 90 درجه 30 دقیقه ج - 60 درجه د - 65 درجه

سؤالات تشریحی

1 - مفاهیم ذیل را تعریف وتوضیح نمایید.

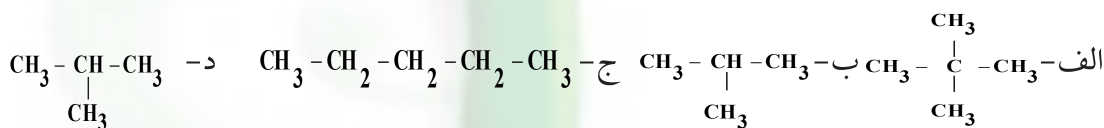
الف - پارافین ب - هومولوگ ج - ایزومیر د- ایزولوگ

2 - در سلسلهٔ هایدروکاربن‌های مشبوع با ازدیاد تعداد اتوم‌های کاربن کدام تغییرات در خواص فزیکی رونما می گردد؟

3 - کدام آن‌ها از هایدروکاربن‌ها زیر نوع هایدروکاربن مشبوع است؟

الف- C_7H_{14} ب - $C_{12}H_{26}$ ج - $C_{10}H_{20}$ د- $C_{24}H_{50}$

4 - ایزومیری‌ها را در مرکبات زیر مشخص نمایید.



5 - فورمول مرکبات ذیل را تحریردارید.

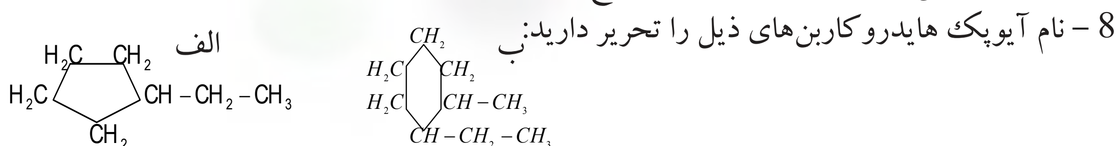
الف- 1,2-Di chloro propane ب - 1 – ethyl – 2 - Iso propyl butane

ج - 1,3 - di ethyl nonane د - 1 – *bromo*3 – *chloro decane*

6 - کثافت یک هایدروکاربن مشبوع 2.59 گرام فی لیتر است کتلهٔ مالیکولی مادهٔ مذکور را با فورمول آن در یافت نمایید. کتله نسبی هوا 29 است.

7 - فورمول میتایل سایکلوپروپان را تحریر و انواع کاربن‌های آن را مشخص ساخته، نامگذاری نمایید.

8 - نام آیوپک هایدروکاربن‌های ذیل را تحریر دارید:



9 - ساختمان فضایی سایکلوالکان‌های ذیل را تحریر دارید.

الف- *Cis – 1,2 – di chloro cyclo propane* ب - *Trans – 1 – ethyl – 2 – isopropylcyclobu tan e*

ج - Cis – 1,3 – di ethyl cyclo butane د - Trans – 1 – bromo 3 – chloro cyclo pentane

فصل پنجم

الکیـــن‌ها و الکاین‌ها

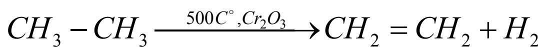
یکی از صنف‌های مهم هایدروکاربن‌ها، مرکبات غیر مشبوع فامیل الکیـن‌ها والکاین‌ها بوده که درحیات روزمرهٔ ما رول اساسی را دارا اند، این مرکبات در مالیکول خود دارای رابطهٔ دو گانه وسه گانه بوده؛ طوریکه در الکیـن‌ها بین دواتوم کاربن رابطهٔ اشتراکی دوگانه ودر الکاین‌ها بین دو اتوم کاربن رابطهٔ سه گانه موجود است.

دراین فصل راجع به این مرکبات معلومات ارائه می گردد. با مطالعهٔ این فصل خواهید آموخت که الکیـن‌ها والکاین‌ها چی نوع مرکبات اند؟ طرز روابط در الکیـن‌ها والکاین‌ها چطور است؟ در کدام عرصه‌های حیاتی به کارمیروند؟ چطور واز کدام منابع آن‌ها را می‌توان به دست آورد؟ انتشار شان در طبیعت به کدام شکل است؟ با مطالعهٔ این فصل به سؤال‌های فوق ومانند آن جواب خواهیم داد.

۵ - ۱: الکیـن‌ها

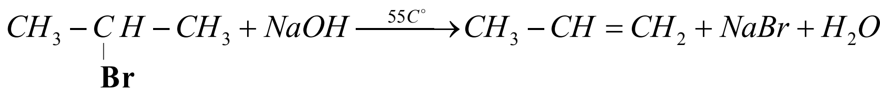
ساده ترین هایدروکاربن غیرمشبوع فامیل الکین عبارت از ایتلین بوده که فورمول آن $CH_2 = CH_2$ می‌باشد، درمالیکول ایتلین بین دواتوم کاربن رابطه اشتراکی دوگانه موجود است که یک رابطه آن سگما σ ویک رابطه دیگر آن π است.(مشخصات رابطۀ ایتلین) زاویه وطول رابطه درمبحث ساختمان الکیـن‌ها ارائه شده است، سلسلۀ هومولوگ مرکبات الکین به اندازه یک گروپ متلین ($-CH_2-$) از همدیگر فرق داشته وفورمول عمومی آنها C_nH_{2n} است که دراین فورمول n مساوی به 2 وبا لاتراز آن قیمت‌های تام را به خود اختیار کرده می‌تواند. رابطۀ دوگانه ایتلین در یک سطح واقع شده است. مرکب دومی آن propene ($CH_2 = CH - CH_3$) می‌باشد. موجودیت رابطۀ دوگانه فعالیت مرکبات الکیـن‌ها را نسبت به الکان‌ها بیشتر ساخته است؛ ازاین سبب موجودیت آن‌ها درمواد نفتی کمتراست.

الکیـن‌ها در پتروشیمی از اهمیت خاص برخوردار بوده و در اولین مرحلۀ تبدلات کیمیاوی محصولات نفتی (الکان‌ها) حاصل شده می‌تواند، طوری که از الکان‌ها دواتوم‌هایدروجن تجرید ساخته شده، الکین ایزولوک آن به دست میاید:



$$CH_3 - CH_3 \xrightarrow{500C^\circ, Cr_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2$$

اگر الکایل برومایدها با القلی‌ها درحرارت $55C^\circ$ تعامل داده شود، الکیـن‌ها حاصل می گردد:



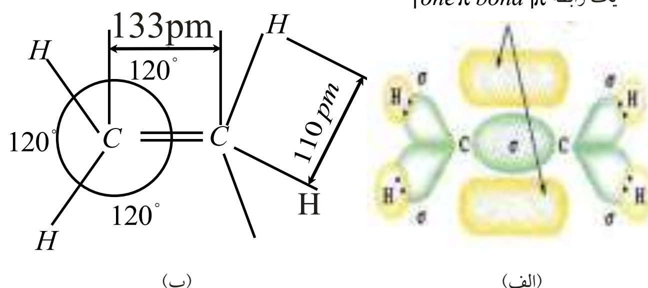
$$CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H - CH_3 + NaOH \xrightarrow{55C^\circ} CH_3 - CH = CH_2 + NaBr + H_2O$$

الکیـن‌ها را به نام اولفین‌ها (Olefines) به معنی تیل ساز نیز یاد می کنند؛ زیرا در مرکبات تیل نیز موجود می‌باشند.

۵ – ۱ - ۱: ساختمان الکین‌ها

یکی از خصوصیات سادۀ الکیـن‌ها موجودیت رابطۀ دوگانه بین دو اتوم کاربن در ترکیب مالیکول آن‌ها است، رابطۀ دوگانه به کمک دوجوره از الکترون‌های مشترک (رابطۀ چهار الکترونی) تشکیل می گردد. اتوم‌های کاربنی که بین هم رابطۀ دوگانه را دارا اند، به حالت sp^2 هایبریدیزیشن قرارداشته وهریک ازاتوم مذکور سه رابطۀ سگما را که در یک سطح تحت زاویۀ 120 درجه قرار دارند، برقرار می‌نمایند. اوربیتال‌های غیر هایبرید شده بالای سطح سگما عمود قرار داشته وموازی با یکدیگر می‌باشند که درنتیجه باهم تداخل جانبی را عملی نموده و رابطۀ پای (رابطۀ دومی) را بر قرار می‌نمایند. الکترون‌های تشکیل دهندۀ رابطۀ پای را به نام الکترون‌های پای(π – elctrons) یاد می کنند. ابرالکترونی π در قسمت بالا وپایین سطح رابطۀ سگما(σ) قرار داشته و به این اساس دوجوره الکترون رابطۀ جفتۀ (یک رابطۀ سگما ویک رابطۀ پای) را تشکیل می‌دهند. رابطۀ جفته عبارت از مجموعۀ رابطۀ سگما ورابطۀ پای ($\sigma\ bond + \pi\ bond$) است. پوشش و تداخل جانبی ابرهای الکترونی p ، اوربیتال‌های غیر هایبرید شده که رابطۀ πرا به وجود می‌آورند، اتوم‌های کاربن را باهم نزدیک می‌سازد و فاصله بین

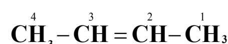
آن‌ها را کوتاه می‌سازد؛ یعنی طول رابطهٔ دوگانه $C=C$ به اندازهٔ 133pm تقرب نموده، در حالی که طول رابطهٔ ساده $C-C$ $154\,pm$ است. شکل (5 - 1) را ملاحظه نمایید:



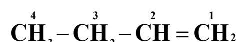
شکل (5 – 1) نمای رابطه درایتلین، زاویه و طول روابط آن

۵ - ۱– ۲: نامگذاری الکیـن‌ها

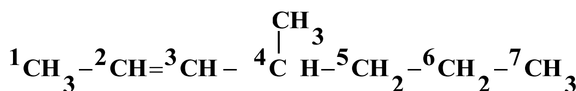
درنامگذاری الکیـن‌ها پسوند ene را به عوض پسوند ane نام الکان ایزولوگ آن علاوه می‌نمایند. درمرکبات الکیـن‌ها نیز طویل ترین زنجیر را مشخص می‌سازند، دراین صورت اول نمبر کاربن‌های که بقیه ویا انشعابات در آن موجود است، به ارقام 1، 2، 3 و غیره تحریر و بعد از علامه نام بقیه‌ها را به اساس حرف اول نام آن‌ها با در نظرداشت تقدم آن حرف درحروف الفبای انگلیسی تحریر و سپس نام زنجیر طویل را با پسوند ene تحریر و نمبر کاربن را که رابطهٔ جفته درآن موجود است، نیزدر ابتدای نام زنجیری طویل تحریر می‌نمایند. ناگفته نباید گذاشت اینکه نمبرگذاری زنجیر طویل از طرف زنجیر آغاز می‌شود که رابطهٔ جفته به آن طرف نزدیک قرار داشته باشد؛ به طورمثال:



2 – butene



1–butene



4–methyl –2–heptene

درصورتی که چندین رابطهٔ دوگانه دراین مرکبات موجود باشد، قبل از پسوند ene ، ارقام di، Tri وغیره ذکر می‌گردد که این ارقام تعداد روابط جفته را افاده می‌کنند؛ به طورمثال:

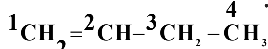


2,4 – *hexa diene*

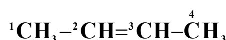
۵ - ۱ – ۳ :ایزومیری الکین‌ها

الف: ایزومیری ساختمانی و موقعیت رابط دوگانه

مرکبات ذیل را درنظر بگیرید:



1–butene

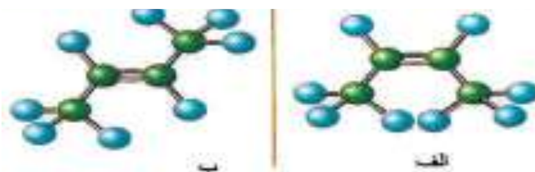


2 – butene

فورمول جمعی هردو مرکب فوق C_4H_8بوده؛ اما فورمول ساختمانی هردو مالیکول مرکب ازهم متفاوت بوده، موقعیت رابط دوگانه در این مرکبات از هم فرق دارد، این ایزومیری را به نام ایزومیری ساختمانی ازلحاظ موقعیت رابطهٔ دوگانه یاد می کنند.

ب - ایزومیری فضایی (Stereo isomeris)

Stereo کلمه یونانی بوده که به معنی جامد واجسام سخت می‌باشد؛ بنابراین Stereo isomeris مربوط به مرکباتی است که ساختمان فضایی مستحکم را دارا بوده و شکل هندسی آن درفضا تغییر نمی کند؛ به طور مثال: مرکب 2-Butene را درنظرمی‌گیریم و به واسطهٔ مودل‌های چوبی اشکال ممکنهٔ آن را عیار می‌سازیم، این مرکب قرار شکل (5 - 2) دوحالت ایزومیری را خواهد داشت؛ طوری که ملاحظه می گردد، محل استقرار گروپ‌های میتایل درمالیکول مرکب2-Butene به طور کامل مختلف بوده و در حرارت عادی انرژی حرکی مالیکول‌ها قادر به تعویض و چرخش رادیکال‌های میتایل درآن نمی‌باشد؛ زیرا انرژی رابطه πمانع درمقابل تعویض وچرخش رادیکال‌های مذکور می گردد و غرض ازبین بردن این مانع انرژیکی باید انرژی فعال سازی (activation Energy) موجود باشد؛ بنابراین درحرارت عادی می‌توان این دونوع ایزومیر را از همدیگر جدا ساخت؛ زیرا نقطه غلیان آن‌ها ازهمدیگرفرق دارد.

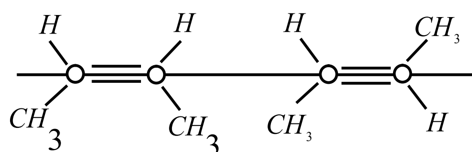


شکل (5 – 2) دو ساختمان فضایی مالیکول 2- بیوتین

1 - به طریقهٔ قدیمی نام گذاری Cis و Trans که تنها درمورد این حالت خاص؛ یعنی 2-Butene واشکال مشابه هندسی آن صدق نموده که یک خط مستقیم را از مرکز دواتوم کاربن با رابطهٔ دوگانه آن‌ها رسم می‌نمایند، اگر هردوگروپ میتایل به یک طرف خط مستقیم؛ یعنی دریک مستوی قرار گیرند، این ساختمان را به نام Cis یاد نموده و اگر یکی آن در بالا ودیگر آن درپایین خط مستقیم؛ یعنی دردو مستوی مختلف قرار داشته باشند به نام ایزومیری Trans یاد می گردد.

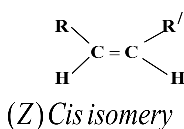
2 - روش جدیدی که برای ایزومیری‌های فضایی به کار برده می‌شود، ایزومیری‌های مذکور را به حروف Z و E مشخص می‌سازند، این روش ایزومیری را که هر دوگروپ میتایل آن در یک طرف خط مستقیم قرار داشته باشد، این ساختمان را Z گویند (Z کلمه آلمانی Zusammen بوده که معنی

باهم است) ایزومیری که دوگروپ میتایل به دوسمت مختلف خط؛ یعنی درسطوح مختلف و با جهت مختلف باهم قرار داشته باشد به E مشخص می گردد. (E از کلمه آلمانی Entgegen گرفته شده که معنی مخالف باهمدیگر را دارد)؛ به طورمثال:

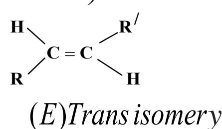


ساختمان Cis z
(z) 2-butene)

ساختمان E (ترانس)
(E) 2- butene



(Z) Cis isomery



(E) Trans isomery

۵ - ۱ – ۴ : خواص الکین‌ها

۵ –۱ - ۴ - ۱: خواص فزیکی الکین‌ها

خواص فزیکی الکیـن‌ها به خواص فزیکی الکان‌های ایزولوگ شان مشابهت دارد؛ اما درجۀ غلیان الکیـن‌ها نظر به الکان‌های ایزولوگ شان پایین تر و کثافت شان بیشتر است.

سه عضواول این مرکبات $(C_2 \cdots C_4)$ به حالت گاز، الکیـن‌های دارندۀ $(C_5 \cdots C_{18})$ حالت مایع و بالاتر از آن حالت موم یا جامد را دارا اند. ایزومیری ساختمانی، اسکلیت کاربنی و فضایی در خواص فزیکی الکیـن‌ها تأثیر دارد. جدول ذیل را ملاحظه نمایید:

جدول (5 - 1) مشخصات فزیکی الکیـن‌ها

کثافت مخصوصه	درجۀ غلیان به C°	درجۀ ذوبان به C°	فورمول	نام
0.570	-105	-169	$CH_2=CH_2$	Ethylene
0.610	-47.8	-185.2	$CH_2=CH-CH_3$	1-propene
0.595	-6.3	-130.0	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	1-butene
0.621 0.604	+3.5 0.9	cis138.9 trans(-105.5)	$CH_3-CH=CH-CH_3$	2-butene
0.594	-6.9	-140	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	Iosbutene

کثافت مخصوصۀ تمام اولفین‌ها کمتر از یک بوده ودارای بوی مشخص می‌باشد. درآب به خوبی

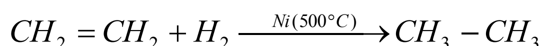
حل نشده؛ ولی انحلالیت شان نسبت به الکان‌ها ی ایزولوگ شان بیشتر است.

۵ –۱ - ۴ - ۲: خواص کیمیاوی الکین‌ها

خواص کیمیاوی الکیـن‌ها را رابطهٔ جفته وموقعیت فضایی رابطهٔ سگما و پای تعیین می‌نماید، کثافت ابر الکترونی رابطهٔ سگما در بالای خطی که هستهٔ دواتوم را وصل می‌سازد، متمرکز شده و کثافت ابر الکترونی رابطهٔ پای (π) ازاین حدود خارج گردیده وساحهٔ وسیع چارج منفی را تشکیل می‌دهد. تحریک از خصوصیات اساسی رابطهٔ پای بوده و رابطهٔ این الکترون‌ها با هسته نسبت به رابطهٔ الکترون‌های سگما ضعیف است؛ ازاین سبب به آسانی قطبی شده و زمینهٔ حمله به ذرات الکترون دوست (Electrophilic) میسر شده، به این اساس رابطهٔ پای به شکل هترولیتیکی قطع و تعاملات جمعی صورت می گیرد. فرق بین انرژی رابطهٔ پای وسگما **270kj/mol** است. بعضی از تعاملات الکیـن‌ها قرار ذیل است:

۱ – هایدروجنیشن الکین

اگر ایتلین در موجودیت نکل به حیث کتلست هایدروجنشن گردد، ایتان حاصل می گردد.

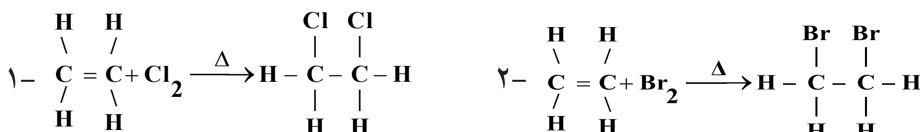


$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni(500°C)} CH_3 - CH_3$$

مالیکول ایتلین دریک سطح قرار داشته، درحالیکه مالیکول ایتان چهارسطحی است.

۲ – هلوجنیشن الکیــن‌ها

اولفین‌ها در شرایط عادی، هلوجنها بخصوص کلورین وبرومین را بالای خود نصب نموده و دای هلایدهای پارافین‌ها را تشکیل می‌دهند؛ به طور مثال: تعامل ایتلین را با کلورین و برومین مشاهده می‌نماییم که تعامل اندوترمیک بوده، تعامل آن‌ها قرار ذیل است:



$$۱-\ H_2C = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} H - CHCl - CHCl - H$$

$$۲-\ H_2C = CH_2 + Br_2 \xrightarrow{\Delta} H - CHBr - CHBr - H$$

تعامل هلوجن‌ها رابا الکیـن‌ها Halogenation گویند ومرکبات حاصله را به نام الکایل‌هلایدها یادمی‌نمایند.

بیرنگ ساختن آب برومین از جملهٔ تعاملات توصیفی رابطهٔ دوگانه است. برای این منظور از محلول برومین در کاربن ترا کلوراید یا کلوروفارم استفاده می‌نمایند، به اساس این تعامل درجهٔ مشبوعیت تیل‌های مایع تعیین می گردد.

۳ - اکسیدیشن الکین‌ها

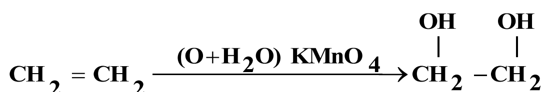
الکیـن‌ها به آسانی تحت تاثیر اکسیدانت‌های مختلف قرار گرفته و با این خاصیت خود از پارافین‌ها وسایکلو پارافین‌ها فرق می‌شوند. از اکسیدیشن الکیـن‌ها نظر به شرایط مرکبات مختلف حاصل می‌شود، از احتراق الکیـن‌ها، کاربن دای اکساید، آب و انرژی حاصل می‌شود:



$$CH_2 = CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + E$$

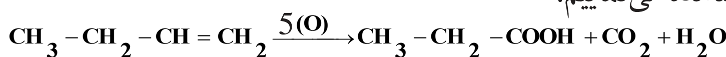
در شرایط عادی عملیهٔ اکسیدیشن در محل رابطهٔ دوگانه صورت می گیرد.

از اکسیدیشن محتاطانهٔ الکیـن‌ها توسط محلول القلی پوتاشیم پر منگنات الکول‌های دوقیمته حاصل می گردد:

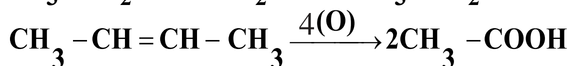


$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{(O+H_2O)\ KMnO_4} \underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$$

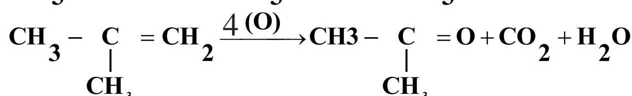
درنتیجهٔ عمل اکسیدانت‌های قوی (محلول تیزابی پوتاشیم پرمنگنیت ومخلوط کرومیک اسید) بالای الکیـن‌ها رابطهٔ جفتهٔ الکیـن‌ها قطع و مرکبات آکسیجن دار هایدروکاربن‌ها حاصل می‌شود؛ به طور مثال: اکسیدیشن سه ایزومیر بیوتین را مشاهده می‌نماییم:



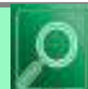
$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow{5(O)} CH_3 - CH_2 - COOH + CO_2 + H_2O$$



$$CH_3 - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{4(O)} 2CH_3 - COOH$$

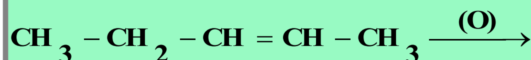


$$CH_3 - \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 \xrightarrow{4(O)} CH3 - \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} = O + CO_2 + H_2O$$

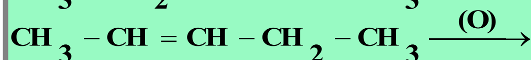


فعالیت

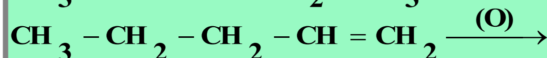
محصول تعامل اکسیدیشن محتاطانهٔ الکیـن‌های ذیل را توسط اکسیدانت‌های قوی با استفاده از معادلات کیمیاوی توضیح بدارید:



$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{(O)}$$



$$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{(O)}$$



$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow{(O)}$$

۴ – پولی مرایزیشن الکین‌ها

الکیـن‌ها تعامل جمعی را با همدیگر انجام داده و به این ترتیـب پولی میرها را تشـکیل می‌دهند؛ به طورمثال: یک مالیکول ایتلین با مالیکول دیگر خود رابطه قایم نموده و همین مالیکول‌ها با مالیکول دیگر آن‌ها و سرانجام چندین مالیکول ایتلین باهم تعامل جمعی را انجام داده، پولی میر ایتلین را تشکیل می‌دهد. الکین اولیه را به نام مونومیر (Monomer) یاد می‌نمایند. (Monomer) کلمه یونانی بوده که مفهوم یک قسمت را دارد. زنجیر تشکیل شده را از روابط مونومیرها به نام پولیمیر (polymer) یاد می کنند که ساده ترین آن‌ها پولمیر ایتلین است، فورمول آن $-(CH_2 - CH_2)_n-$ بوده و زنجیرهای طـویل را تشکیل می‌دهند. درصنعت پلاستیک سازی پولیمیرها را از اتحاد مونومیرهای دارای فورمول عمومی $-(CHX - CH_2)-$ بدست می‌آورند، دراین مونومیر X هلوجنهارا افاده می کند ودراین مرکبات می‌تواند به عوض X گروپ CH_3- باشد. درصورتی که X عبارت از کلورین باشد؛ پس فـــورمول عمومی پولیمیر آن عبارت از $-(CHCl - CH_2)-$ بوده که (P V C)(Polyvinyl Chloride) یادمیشود وفورمول $-[CH(CH_3) - CH_2]_n-$ به نام پولی پروپلین یادمی گردد.

۵ – ۱ – ۵: استحصال الکین‌ها

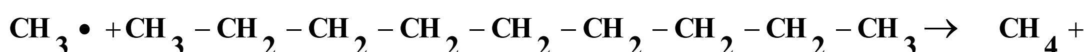
الکیـن‌ها برخلاف پارافین‌ها در طبیعت کم یافت می‌شوند. اولفین‌های کوچک به مقدار کم درمخلوط گازنفتی یافت شده واولفین‌های بزرگ در نفت یافت می‌شود.

۱ – انشقاق نفت: اگر نفت انشقاق و پایرولیز گردد، الکیـن‌ها حاصل می‌شود و میخانیکیت این تعامل طوری است که الکان‌های عالی را تحت حرارت 400 – 700 درجهٔ سانتی گراد قرار می‌دهند، درنتیجه رادیکال‌های الکان‌ها حاصل گردیده ودر تعامل بعدی رادیکال‌ها الکیـن‌ها حاصل می گردد:



$$CH_3-CH_3 \rightarrow 2CH_3\bullet \quad , RCH_2-CH_2R \rightarrow 2RCH_2\bullet$$

رادیکال‌های ($CH_3^{\bullet}, CH_2^{\bullet}$) که در مرحلهٔ اول درنتیجهٔ قطع رابطهٔ $C-C$ حاصل می گردد، مالیکول‌های پارافین‌های عالی را مورد حمله قرار داده وهایدروجن کاربن سومی ویا دومی را که از انجام زنجیر دور باشد، از زنجیر جدا می‌سازد:

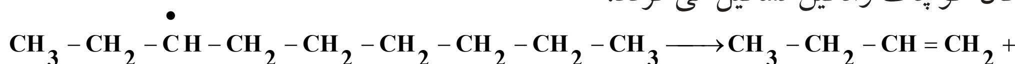


$$CH_3\bullet + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_4 +$$



$$CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

بعد از آن رابطهٔ کاربن – کاربن در موقعیت اتوم کاربن دارندهٔ الکترون طاقه قطع می گردد که در نتیجه الکان کوچک والکین تشکیل می گردد:

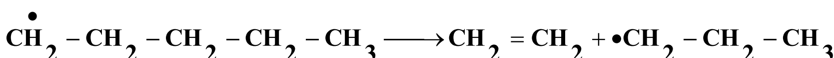


$$CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH=CH_2 +$$

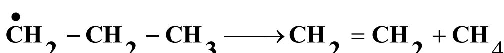


$$\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

به همین ترتیب قطع رابطه در موقعیت (α, β) چندین مرتبه صورت گرفته ومقدار زیاد اولفین‌ها وازجمله ایتلین حاصل می گردد:

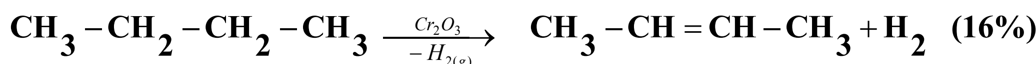


$$\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + \bullet CH_2-CH_2-CH_3$$



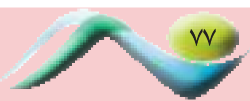
$$\dot{C}H_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + CH_4$$

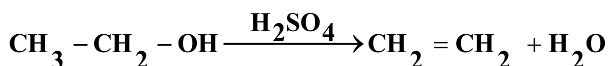
۲- دی‌هایدروجنیشن الکان‌ها: طریقهٔ مهم استحصال اولفین‌ها عبارت از دی‌هایدروجنیشن الکان‌ها می‌باشد، در این عملیه به حیث کتلست از اکساید کرومیم استفاده شده وتعامل مذکور به حرارت 450 الی 460 درجهٔ سانتی گراد انجام داده می‌شود:



$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_{2(g)}]{Cr_2O_3} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2 \quad (16\%)$$

۳-دی‌هایدریشن الکول: طریقهٔ مهم استحصال اولفین‌ها درلابراتوار عبارت از الیمینیشن (Elimination) است، مهمترین این طریقه‌ها عبارت از دی هایدریشن الکول‌ها (کشیدن آب) می‌باشد؛ به طورمثال: اگر ایتایل الکول با تیزاب گوگرد ویا فاسفوریک اسید حرارت داده شود، درنتیجه ایتلین و آب حاصل می گردد:





$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$



فعالــیت

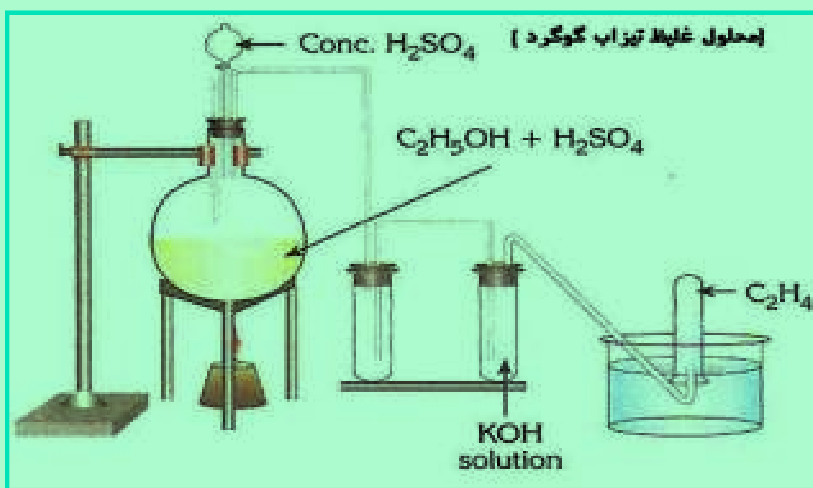
استحصال ایتلین

سامان ومواد ضرورت: ایتایل الکول، تیزاب گوگرد، بالون، پایه همراه گیرا، منبع حرارت تست تیوب‌ها، نل‌های زانوخم، سه پایه و تشت پر از آب.

طرزالعمل: دستگاه را قرار شکل (5 - 3) عیار ساخته، یک مول ایتایل الکول را با تیزاب گوگرد مخلوط نموده در یک بالون علاوه کنید، سپس آن را الی $150-170^0C$ حرارت دهید، مشاهدات خود را تحریر نموده و به سؤالات زیر جواب دهید:

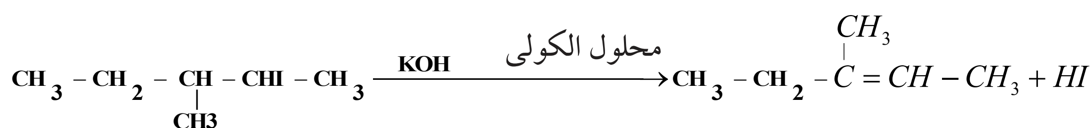
1 - تیزاب گوگرد دراین تعامل کدام رول را دارا است؟

2 - میخانیکیت تعامل را به اساس معادلهٔ کیمیاوی توضیح نمایید.



شکل (5 - 3) دستگاه استحصال ایتلین از ایتایل الکول

۴- **دی‌هایدروهلوجنیشن:** از تعامل دی هایدرو هلوجنیشن (کشیدن هلوجن و هایدروجن) الکایل هلایدها نیز الکین‌های ایزولوگ شان حاصل می‌گردد، دراین تعامل از محلول الکولی قلوی‌ها استفاده می‌گردد؛ به طور مثال:



$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CHI-CH_3 \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{محلول الکولی}} CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3+HI$$

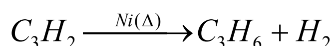
۵ - ۱ -۶: بعضی از الکین‌های مهم

۱ - ایتلین

ایتیلین یک مرکب گازی بوده، در آب به مقدار کم حل شده ودر الکول به مقدار زیاد حل می گردد. چون ایتلین نسبت به میتان یک اتوم کاربن زیادتر را دارا است؛ بنابراین به شعلهٔ درخشنده تر می‌سوزد. مخلوط ایتلین و هوا دارای خاصیت انفلاقی است، باید به آن احتیاط شود. ایتلین از تقطیر خشک مرکبات عضوی حاصل می گردد و همیشه گاز روشن دارای گازات ایتلین می‌باشد. ایتلین در گازات موجود در نفت یافت می‌شود. در صنعت ایتلین به پیمانهٔ وسیع مورد استفاده قرار می گیرد.

۲ - پروپلین (C_3H_6)

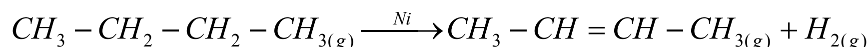
پروپلین به حالت گاز یافت شده و در صنعت آن را به طریقهٔ کرکنگ(انشقاق) از گازات نفت و دی هایدروجنیشن پروپان به دست می‌آورند.



$$C_3H_2 \xrightarrow{Ni(\Delta)} C_3H_6 + H_2$$

۳ - بیوتلین (C_4H_6)

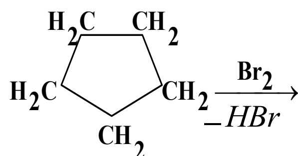
بیوتین دارای سه ایزومیر بوده که عبارت از 2-butene , 1-butene و Isobutene می‌باشد. این مرکب وایزومیری‌های آن به حالت گازیافته شده که از فرکشن‌های الکان‌ها حاصل می‌شوند. از فرکشن بیوتان به اساس تعامل کرکنگ، بیوتلین حاصل می گردد و از دی هایدروجنیشن بیوتان، 2 – بیوتیـــــن یا دای میتایل وینایل (Di methyl vinyl)را به دست می‌آورند.

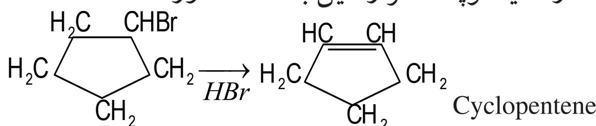


$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_{3(g)} \xrightarrow{Ni} CH_3 - CH = CH - CH_{3(g)} + H_{2(g)}$$

۴ - سایکلوپنتین C_5H_8 (Cyclopentene)

سایکلو پینتین در شرایط عادی مایع بوده و به حرارت 44 درجهٔ سانتی گراد به غلیان می‌آید وآن را می‌توان از سایکلوپنتان قرار ذیل به دست آورد:





فعالیت: خود را آزمایش کنید

از 9.2 گرام ایتایل الکول، ایتلین حاصل گردیده است:

الف – چند مول ایتلین حاصل شده است؟

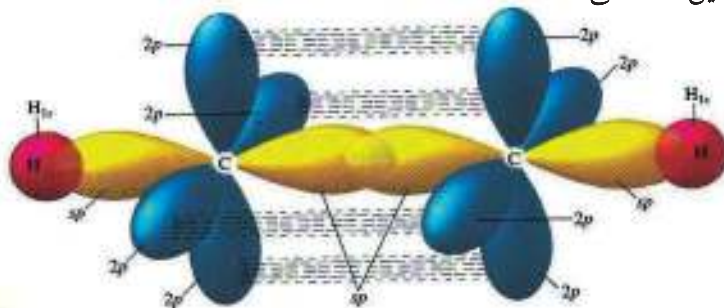
ب – چند لیتر هایدروجن برای هایدروجنیشن ایتلین حاصل شده ضرورت است.

۵ - ۲ : الکاین‌ها (Alkynes)

الکاین‌ها هایدروکاربن‌های غیر مشبوع اندکه بین دواتوم کاربن درمالیکول آن‌ها رابطهٔ اشتراکی سه گانه موجود است، اولین مرکب الکاین‌ها استلین بوده، ازاین سبب آن‌ها را به نام خاندان استلین نیز یاد می‌نمایند. این هایدروکاربن‌ها نیز زنجیری باز بوده که در مالیکول خود یک و یا چندین رابطه سه گانه را دارا اند. اگر دواتوم‌هایدروجن الکین‌ها تجریدگردد، الکاین مربوط آن حاصل می‌شود. الکاین‌های دارای یک رابطهٔ سه گانه بافورمول عمومی C_nH_{2n-2} هستند که دراین فورمول $n \geq 2$ است و کوچکترین آن‌ها استلین بوده که نام سیستماتیک آن Ethyne می‌باشد؛ بنابراین اگر پسوند yne به ارقام لاتین که تعداد اتوم‌های کاربن الکاین‌ها را افاده می کند، علاوه گردد، نام الکاین مربوطهٔ آن حاصل می‌شود.

۵– ۲ –۱: ساختمان الکاین‌ها

فکتور اساسی در الکاین‌ها موجودیت رابطهٔ سه گانه $(-C \equiv C-)$ در مالیکول آن‌ها می‌باشد، در تشکیل رابطهٔ سه گانه سه جوره الکترون‌ها ی مشترک (رابطهٔ شش الکترونی) سهیم می‌باشد. اتوم‌های کاربنی که رابطهٔ سه گانه را تشکیل می‌دهند، به حالت sp - هایبریدیزیشن قرار دارند. هرکدام آن‌ها یک رابطهٔ سگما را که به زاویهٔ 180^0 درجه مواجه می‌باشد، تشکیل می‌دهند. دو اوربیتال p غیر هایبرید شدهٔ هر یک از اتوم‌های کاربن به زاویهٔ 90^0 یکی بالای دیگر قرار داشته وبا اوربیتال مربوطهٔ اتوم کاربن دومی موازی قراردارند، هر جفت ازاین اوربیتال‌ها باهم تداخل جانبی نموده ودو رابطهٔ پای (π) را تولید می‌نماید. رابطهٔ سه گانه متشکل از یک رابطهٔ سگما ودورابطهٔ پای می‌باشد. شکل ذیل موقعیت رابطه‌ها را در مالیکول استلین نشان می‌دهد:



شکل (5 - 4) موقعیت وچگونگی رابطه‌ها در استیلین

۵ –۲ –۲: ایزومیری الکاین‌ها

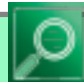
ایزومیری الکاین‌ها مربوط به ساختمان زنجیر کاربنی و موقعیت رابطهٔ سه گانه در زنجیر آن‌ها می‌باشد و با ایزومیری الکین‌ها تقریباً مشابه است؛ اما ایزومیری سیس وترانس را دارا نمی‌باشند؛ زیرا دورابطهٔ سگما که توسط دواتوم کاربن تشکیل شده اند، به حالت sp هایبرید تحت زاویهٔ 180^0 در یک خط مستقیم قرار دارند؛ به این اساس مالیکول استلین خطی است.

استلین وپروپاین دارای ایزومیزی نبوده و ایزومیری‌های بیوتاین قرار ذیل است:



$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 \qquad , CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

1 – butyne **2 – butyne**



فعالیت

مرکباتی دارای فورمول‌های مالیکولی جمعی C_7H_{12} ، C_6H_{10} ، C_5H_8 بوده، ایزومیری‌های ساختمان و موقعیت رابطهٔ سه گانهٔ آن‌ها را تحریر دارید.

۵ – ۲ - ۳: نامگذاری الکاین‌ها

پرنسیپ نامگذاری الکاین‌ها مانند الکیـن‌ها بوده، در نامگذاری اشتقاقی (Rational) گروپ الکاین مشتق استلین پنداشته شده که مثال‌های ذیل مطلب را واضح می‌سازد:



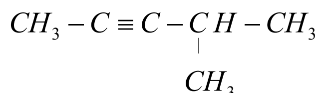
$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 \qquad , CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

Ethyl acetylene *Di methyl acetylene*



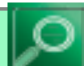
$$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

Methyl Pr *opyl acetylene*



$$CH_3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H - CH_3$$

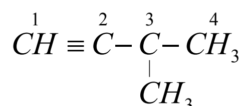
Methyl isopropyl acetylene



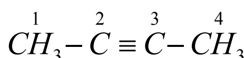
فعالیت

ایزومیری مرکب دارای فورمول جمعی C_8H_{14} را تحریر وبه طریقهٔ اشتقاقی نامگذاری نمایید.

نامگذاری (IUPAC) الکاین‌ها مانند نام گذاری الکان‌ها و الکیـن‌ها بوده که موقعیت رابطهٔ سه گانه به نمبر اتوم‌های کاربن مشخص می گردد ونمبر گذاری زنجیر اساسی از آن سمت زنجیر صورت می گیرد که رابطهٔ سه گانه در این مرکبات به آن نزدیک باشد؛ به طور مثال:

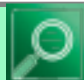


$$\overset{1}{C}H \equiv \overset{2}{C} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{3}{C}}} - \overset{4}{C}H_3$$



$$\overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{C} \equiv \overset{3}{C} - \overset{4}{C}H_3$$

3 – methyl – 1 – butyne **2 – butyne**

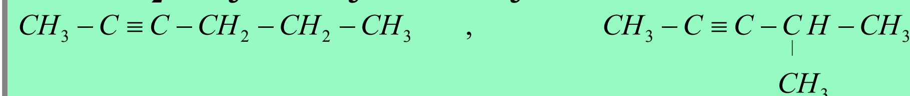


فعالیت

الف – مرکباتی دارای فورمول‌های ذیل را به اساس (IUPAC) نامگذاری نمایید:



$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 \qquad , CH_3 - C \equiv C - CH_3$$



$$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3 \qquad , \qquad CH_3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H - CH_3$$

ب – فورمول‌های مشرح مرکبات ذیل را تحریر بدارید:

a. 4,4 – dimethyl 1 – pentyne **b – 4 – methyl – 2 – pentyne**

c. 3-Methy-2-hexene -5- yne d. 3,3,3-trfluoro -1- butyne

۵– ۲ – ۴ خواص فزیکی الکاین‌ها

خواص فزیکی الکاین‌ها مشابه خواص الکان‌ها بوده، الکاین‌های دارندهٔ دو تا چهار اتوم کاربن به حالت گاز از پنج تاشانزده اتوم کاربن حالت مایع وبالاتر از آن حالت جامد را دارا اند. ایتیلین به حرارت $-10.3°C$ به غلیان آمده واستلین به $-83.5°C$ غلیان می‌نماید.

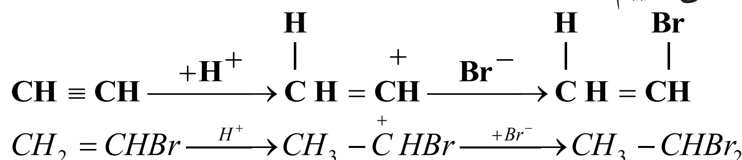
قابلیت انحلال الکاین‌های کوچک در آب نسبت به الکین‌ها والکان‌ها ایزولوگ شان بیشتر است؛ اما با آن هم در آب کم حل می‌شوند.جدول ذیل خواص فزیکی بعضی الکاین‌ها را نشان می‌دهد:

جدول (5 - 2) بعضی الکاین‌ها ومشخصات فزیکی شان

نام	تعداد کاربن‌ها	فورمول ساختمانی	درجهٔ ذوبان	درجهٔ غلیان	کثافت g/L
Ecetylene	2	$CH \equiv CH$	$-80.8\,^0C$	-75^0C	
Propyne	3	$CH \equiv CCH_3$	-103^0C	-23^0C	
1-butyne	4	$CH \equiv CCH_2CH_3$	-125.7^0C	8^0C	
2-butyne	4	$CH_3-C \equiv C-CH_3$	-32.3^0C	27.0^0C	0.691
1-pentyne	5	$CH \equiv CCH_2CH_2CH_3$	-106^0C	40^0C	0.69
2-pentyne	5	$CH_3C \equiv CCH_2CH_3$	-109^0C	56^0C	711 .0
1-hexyne	6	$CH \equiv CCH_2CH_2CH_2CH_3$	-132^0C	71^0C	716,٠
2-hexyne	6	$CH_3C \equiv CCH_2CH_2CH_3$	-89^0C	84^0C	0.73
3-hexyne	6	$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$	-101^0C	84^0C	0.723
1-heptyne	7	$CH \equiv C(CH_2)_4CH_3$	-81^0C	100^0C	0.738
1-ochyne	8	$CH \equiv C(CH_2)_5CH_3$	-79^0C	126^0C	0.747
1-nonyne	9	$CH \equiv C(CH_2)_6CH_3$	-50^0C	151^0C	0.758
1-decyne	10	$CH \equiv C(CH_2)_7CH_3$	-44^0C	174^0C	0.767

۵ – ۲ –۵: خواص کیمیاوی الکاین‌ها

خواص کیمیاوی الکاین‌ها مربوط به طبیعت رابطهٔ سه گانه وخصوصیات اتوم‌های کاربن در حالت sp هایبرید آن‌ها است.تعاملات مشخصهٔ هایدروکاربن‌های غیر مشبوع از جمله الکاین‌ها عبارت از تعامل جمعی بوده؛ لاکن تعاملات الکاین‌ها به دومرحله صورت می گیرد. درمرحلهٔ اول تعامل جمعی در رابطهٔ سه گانه صورت گرفته، اولفین و مشتقات آن‌ها تشکیل می گردد. درمرحلهٔ دوم اولفین‌ها و مشتقات تشکیل شدهٔ آن‌ها به الکان‌ها و مشتقات آن‌ها تبدیل می گردد. میخانیکیت تعامل استلین را با هایدروجن برومايد قرار ذیل مطالعه می‌نماییم:



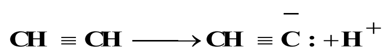
رابطهٔ سه گانه نسبت به رابطهٔ دوگانه به کندی اکسیدی می گردد، به این اساس می‌توان مرکبات الکیـن‌ها ومشتقات آن‌ها را از الکاین‌ها ومشتقات آن‌ها فرق نمود.

رابطهٔ سه گانه نسبت به رابطهٔ یگانه در مقـــابل حرارت مقاوم بوده، این مطلـــب را استحصال استلین از میتان و همولوگ آن توسط انشقاق حرارتی ($1200°C - 1500°C$) خوب تر توضیح می‌نماید. ازدیاد سهم اوربیتال s در حالت‌های هایبرید اوربیتال‌ها، منفیت برقی اتوم‌های کاربن بیشتر شده ورابطه بین کاربن وهایدروجن بیشتر قطبی می گردد:

جدول (5 - 3) نوع هایبرید کاربن و منفیت برقی آن

هایبریدیزیشن	سهم S اوربیتال در هایبرید اوربیتال	منفیت برقی (EN)
Sp^3	$\frac{1}{4}$	2.5
Sp^2	$\frac{1}{3}$	2.62
sp	$\frac{1}{2}$	2.75

علت داشتن خاصیت تیزابی استلین نیز مربوط به قطبیت بارز رابطهٔ C – H در مالیکول آن است. قطع هومولیتیکی رابطه وتشکیل رادیکال مشکل بوده؛ ولی قطع هترولیتیکی رابطه به آسانی صورت می گیرد:

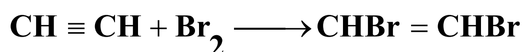


در زیر بعضی تعاملات الکاین‌ها را مطالعه می‌نماییم:

۱ – تعاملات جمعی

الف – نصب هلوجن‌ها: نصب هلوجن‌ها بالای الکاین‌ها نسبت به اولفین‌ها به مشکل و بطی صورت

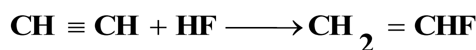
می گیرد، از بین رفتن رنگ آب برومین تعامل توصیفی رابطهٔ چند گانه را نشان می‌دهد:



$$CH \equiv CH + Br_2 \longrightarrow CHBr = CHBr$$

1,2 - Di Bromoethene

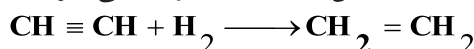
ب – نصب هایدروجن هلایدها بالای الکاین‌ها: هایدروجن هلایدها بالای رابطهٔ سه گانه در مقایسه با نصب آن‌ها بالای رابطهٔ دوگانه به مشکل صورت می گیرد:



$$CH \equiv CH + HF \longrightarrow CH_2 = CHF$$

Vinyl Fluoride (Fluoro Ethene)

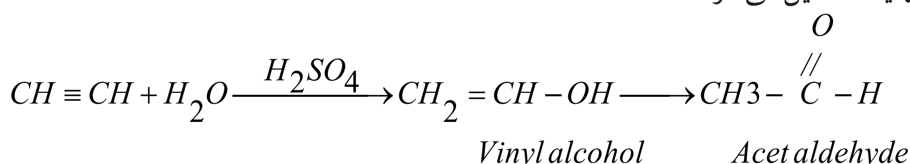
۲–هایدروجنیشن الکاین‌ها: هایدروجنیشن الکاین‌ها نسبت به الکیـن‌ها به کندی صورت می گیرد:



$$CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$$

Ethene

۳– هایدریشن الکاین‌ها: هایدریشن الکاین‌ها نسبت به الکیـن‌ها به آسانی صورت می گیرد و درموجودیت کتلست‌ها از قبیل تیزاب گوگرد ونمک سیماب دو ولانسه حتمی می‌باشد. درمرحلهٔ اول مرکب بی ثبات تشکیل شده؛ زیرا موجودیت گروپ‌هایدروکسیل بالای کاربن دارندهٔ رابطهٔ دوگانه امکان پذیر نبوده؛ از این سبب تغییر شکل؛ یعنی ایزومریزیشن نموده، الدیهایدها راتشکیل می‌دهد، در صورت استلین، اسیت الدیهاید تشکیل می گردد:

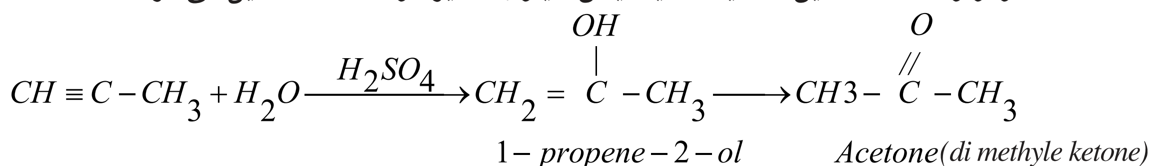


$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = CH - OH \longrightarrow CH3 - \overset{\overset{O}{/\!/}}{C} - H$$

Vinyl alcohol *Acet aldehyde*

به اساس تعامل فوق در صنعت اسیت الدیهاید را به دست می‌آورند.

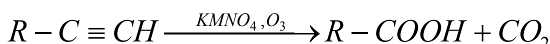
از هومولوگ‌های استلین در نتیجهٔ هایدریشن کیتونهای ایزولوگ شان تشکیل می گردد:



$$CH \equiv C - CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = \overset{\overset{OH}{|}}{C} - CH_3 \longrightarrow CH3 - \overset{\overset{O}{/\!/}}{C} - CH_3$$

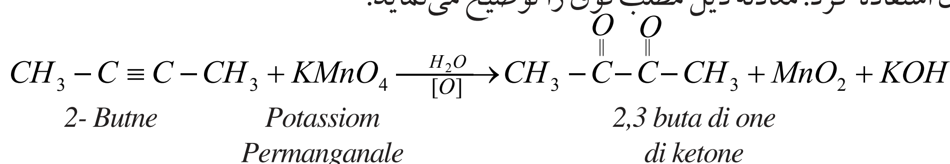
$1 - propene - 2 - ol$ *Acetone(di methyle ketone)*

۴– اکسیدیشن الکاین‌ها: الکاین‌ها به آسانی اکسیدی شده وعملیهٔ اکسیدیشن یکجا با قطع زنجیر از قسمت رابطهٔ سه گانه است:



$$R - C \equiv CH \xrightarrow{KMNO_4, O_3} R - COOH + CO_2$$

الکاین‌ها محلول آبی پوتاشیم پرمنگنات را بی رنگ می‌سازد که ازاین تعامل برای تشخیص توصیفی رابطهٔ سه گانه می‌توان استفاده کرد. معادلهٔ ذیل مطلب فوق را توضیح می‌نماید:

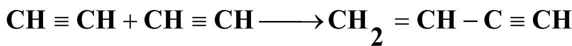


$$CH_3 - C \equiv C - CH_3 + KMnO_4 \xrightarrow[{[O]}]{H_2O} CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3 + MnO_2 + KOH$$

2- Butne *Potassiom Permanganale* *2,3 buta di one di ketone*

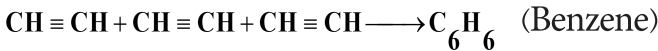
۵– پولی مرایزیشن الکاین‌ها

الکاین‌ها می‌توانند درموجودیت کتلست‌ها یکی بادیگر تعامل نموده و نظر به شرایط مرکبات مختلف را تشکیل دهند ؛ به طور مثال:



$$CH \equiv CH + CH \equiv CH \longrightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH$$

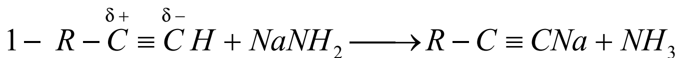
اگر استلین درموجودیت حرارت وزغال، ترای مرایزیشن گردد، بنزین حاصل می‌گردد:



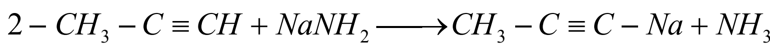
$$CH \equiv CH + CH \equiv CH + CH \equiv CH \longrightarrow C_6H_6 \quad \text{(Benzene)}$$

۶– تعاملات تعویضی الکاین‌ها

اتوم‌های هایدروجن درمالیکول استلین ومشتقات مونو الکایل آن $(R - C \equiv CH)$ قدرت تعویض با فلزات را دارا اند. هایدروجن استلین ومشتقات مونو الکایل آن $(CH \equiv C - R)$ در تحت تأثیر قلوی‌های قوی یعنی امایدهای فلزات القلی در امونیای مایع به فلزات القلی تعویض گردیده و استلاید (acetylide) حاصل می‌شود:

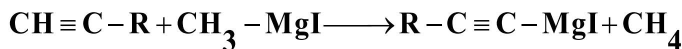


$$1 - \; R - \overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{C}H + NaNH_2 \longrightarrow R - C \equiv CNa + NH_3$$



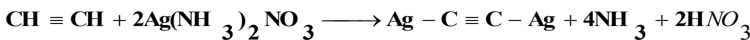
$$2 - CH_3 - C \equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3 - C \equiv C - Na + NH_3$$

در تعامل فوق الکاین‌ها به حیث تیزاب عمل نموده و با القلی‌های قوی پروتون می‌دهد.
استلایدها مرکبات نمک مانند بوده وتوسط آب در معرض هایدرولیز قرار می‌گیرد. خاصیت تیزابی استلین نسبت به آب ضعیف بوده؛ اما نسبت به ایتلین وایتان بیشتر می‌باشد. معرف‌های گرینارد $(R - MgX)$ با الکاین‌ها تعامل نموده مگنیزیم استلایدها راتشکیل می‌نماید:

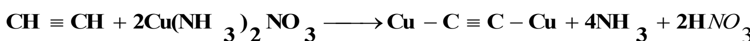


$$CH \equiv C - R + CH_3 - MgI \longrightarrow R - C \equiv C - MgI + CH_4$$

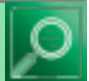
سودیم استلاید ومگنیزیم اسی‌تیلاید در سنتیزهای مختلف به کار می‌رود، کلسیم کارباید نیز یک استلاید است. اگر محلول امونیایی نایتریت نقره ونایتریت مس یک ولانسه با استلین تعامل داده شود، به ترتیب رسوب سفید رنگ وخرمایی رنگ حاصل می‌شوند که در حالت خشک خاصیت انفلاقی را دارا می‌باشند:



$$CH \equiv CH + 2Ag(NH_3)_2NO_3 \longrightarrow Ag - C \equiv C - Ag + 4NH_3 + 2HNO_3$$

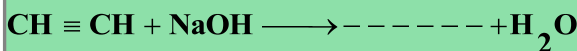


$$CH \equiv CH + 2Cu(NH_3)_2NO_3 \longrightarrow Cu - C \equiv C - Cu + 4NH_3 + 2HNO_3$$



فعالیت

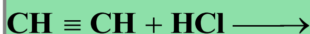
معادلات تعاملات زیر را تکمیل نمایید:



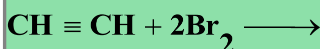
$$CH \equiv CH + NaOH \longrightarrow - - - - - - - + H_2O$$



$$CH \equiv CH + HCN \longrightarrow - - - - - -$$



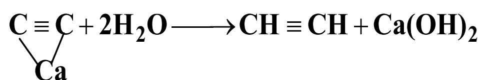
$$CH \equiv CH + HCl \longrightarrow$$



$$CH \equiv CH + 2Br_2 \longrightarrow$$

۵ – ۳: استلین

استلین خالص دارای بوی نبوده؛ بوی ناگوار استلین که از کلسیم کارباید استحصال می گردد، ناشی از موجودیت هایدروجن سلفاید وفاسفین درآن به شکل مخلوط است . استلین در آب منحل است. مخلوط استلین با هوا خاصیت انفجاری را دارا بوده؛ بنابراین در اثنای کار با استلین باید احتیاط گردد. از احتراق استلین مقدار زیاد حرارت 1300KJmol تولید می گردد. استلین که اولین مرکب الکاین‌ها است، به شعلهٔ فوق العاده گرم در هوا احتراق نموده و حرارت راتولید می‌نماید که از آن غرض قطع و ولدنک فلزات استفاده می‌نمایند. این مرکب از تعامل آب با کلسیم کارباید به دست می‌آید:

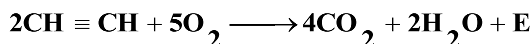


$$C \equiv C(Ca) + 2H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

بعضی از خواص‌های فزیکی استلین در جدول (5 - 3) ذکر است.

۵ - ۳ – ۱: خواص کیمیاوی استلین

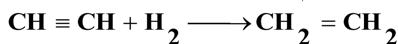
1 – تعامل احتراق استلین: استلین در هوای آزاد احتراق نموده، کاربن دای اکساید، آب وانرژی را تولید می‌نماید:



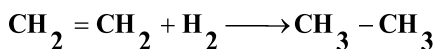
$$2CH \equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + E$$

۲ - تعاملات جمعی استلین

الف – استلین با هایدروجن تعامل نموده، درمرحلهٔ اول ایتلین ودر مرحلهٔ دوم ایتان را تشکیل می‌دهد:

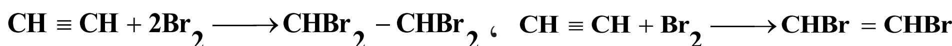


$$CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$$



$$CH_2 = CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

ب – استلین با هلوجنها تعامل نموده هلاید الکین‌ها وهلاید الکان‌ها را تشکیل می‌دهد:



$$CH \equiv CH + 2Br_2 \longrightarrow CHBr_2 - CHBr_2 \text{ ، } CH \equiv CH + Br_2 \longrightarrow CHBr = CHBr$$

تمام تعاملات راکه الکاین‌ها انجام داده می‌توانند، استلین نیز انجام می‌دهد.

۵ - ۳ – ۲: استحصال استلین

استلین را به طریقه‌های مختلف استحصال می‌نمایند:

1 - هایدرولیز کلسیم کارباید (CaC_2):



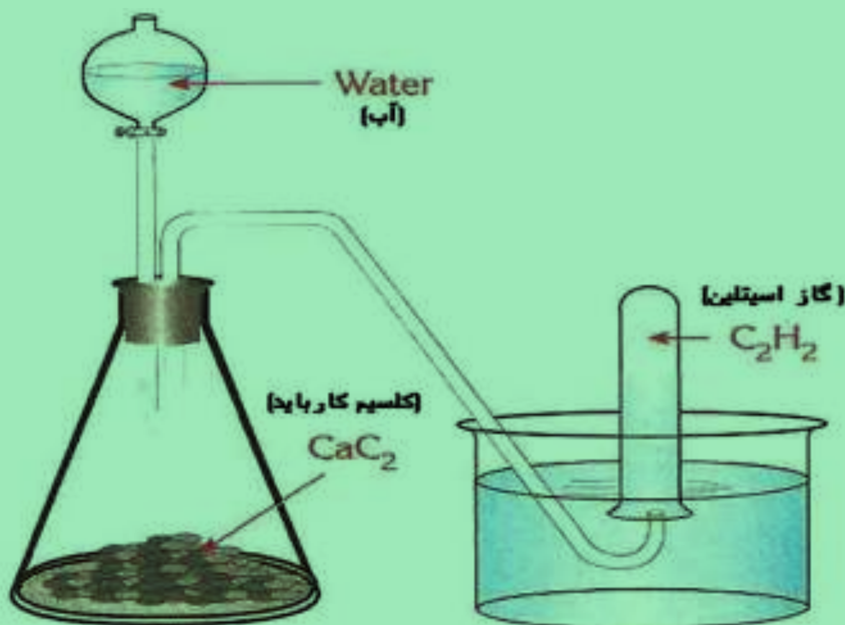
فعالیت

استحصال استلین از کلسیم کارباید

سامان ومواد مورد ضرورت: سنگ کارباید، آب مقطر، قیف، نل زانوخم شیشه یی، تست تیوب، تشت پر ازآب، سرپوش کارکی سوراخ دار و ایرلین مایر.

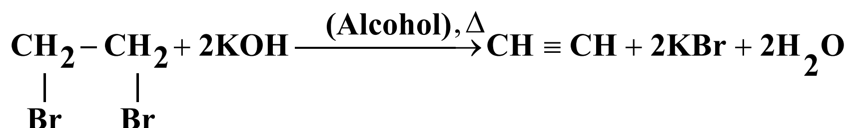
طرزالعمل: یک مقدار کم کلسیم کارباید را در یک ایرلین مایر انداخته، دهن آن را توسط

سرپوش کارکی سوراخ دار بسته نمایید؛ سپس از سوراخ‌های سرپوش کارکی یک نل زانوخم و یک قیف را به داخل ایرلین مایر نموده واز طریق قیف بالای کلسیم کارباید آب خالص علاوه نمایید، نل زانوخم را به تست تیوب که در تشت پر از آب سرچپه قرار دارد، رهبری نموده، مشاهدات خود را تحریر بدارید.



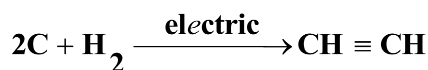
شکل (5 - 5) دستگاه استحصال استلین از کلسیم کارباید

2 - اگر دای بروموایتان با محلول الکولی پوتاشیم هایدروکساید در موجودیت حرارت تعامل داده شود، استلین حاصل می گردد:



$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} + 2KOH \xrightarrow{(Alcohol),\Delta} CH \equiv CH + 2KBr + 2H_2O$$

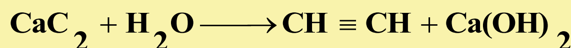
3 - اگر کاربن عنصری با هایدروجـــن درجریان برق ازطریق قوس برقی قرار داده شود، استلین به دست می‌آید:



$$2C + H_2 \xrightarrow{electric} CH \equiv CH$$

مثال اول : اگر 5 گرام کلسیم کارباید در آب علاوه گردد، در شرایط STP به مقدار 1.12L استلین حاصل می‌گردد، فیصدی کلسیم کارباید را دراین تعامل دریافت کنید.

حل: در مرحلهٔ اول معادلهٔ کیمیاوی تعامل کلسیم استیلاید را با آب تحریر می‌داریم:



$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

$$22.4L \quad - \quad 1mol$$

$$1.12L \quad - \quad n$$

$$n = \frac{1.12L \cdot 1mol}{22.4L} = 0.05mol$$

$$n_{CaC_2} = \frac{m}{M} \Rightarrow m_{CaC_2} = n \cdot M = 0.05mol \cdot 64g/mol$$

$$m_{CaC_2} = 3.2g$$

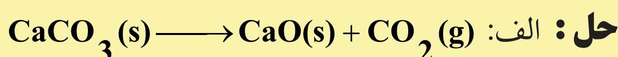
$$5g \quad - \quad 3.2g$$
$$100g \quad - \quad w\%$$

$$W\%_{CaC_2} = \frac{3.2g \cdot 100}{5g} = 64\%$$

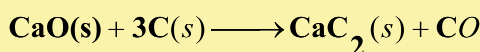
مثال دوم: از شروع تعامل $CaCO_3$ مرکبات ذیل را به دست آورید؟

الف - استلین ب- ایتلین ج - ایتان

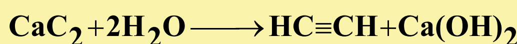
حل : الف:



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

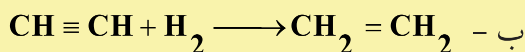


$$CaO(s) + 3C(s) \longrightarrow CaC_2(s) + CO$$



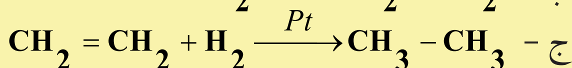
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

ب -



$$CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$$

ج -



$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3 - CH_3$$

خلاصۀ فصل پنجم

*سلسله هومولوگ مرکبات الکین به اندازه یک گروپ متیلین ($-CH_2-$) ازهمدیگر فرق داشته وفورمول عمومی آنها C_nH_{2n} است.

* اگر از الکان‌ها دو اتوم‌هایدروجن تجرید ساخته شده، الکین ایزولوک آن به دست میآید.

* ایزومیری فضایی (Stereo isomeris) مربوط به مرکباتی است که ساختمان فضایی مستحکم را دارا بوده و شکل هندسی آن درفضـــا تغییر نمی کند.

* خواص کیمیاوی الکیـن‌ها را رابطۀ جفته وموقعیت فضایی رابطۀ سگما و پای تعیین می‌نماید، کثافت ابر الکترونی رابطۀ سگما در بالای خطی که هستۀ دواتوم را وصل می‌سازد، متمرکز شده و کثافت الکترونی رابطۀ پای ازاین حدود خارج گردیده وساحۀ وسیع چارج منفی را تشکیل می‌دهد. تحریک از خصوصیات اساسی رابطۀ پای بوده و رابطۀ این الکترون‌ها با هسته نسبت به رابطۀ الکترون‌های سگما ضعیف است؛ ازاین سبب به آسانی قطبی شده و زمینۀ حمله به ذرات الکترون دوست ((Electrophilic میسر شده، به این اساس رابطۀ پای به شکل هترولیتیکی قطـــع و تعاملات جمعی صورت می گیرد. فرق بین انرژی رابطۀ پای وسگما 270KJ mol است.

* الکیـن‌ها تعامل جمعی را با همدیگر انجام داده و بدین ترتیب پولی میرها را تشـــکیل می‌دهند.

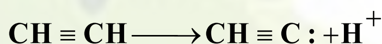
* الکاین‌ها هایدروکاربن‌های غیر مشبوع اندکه بین دواتوم کاربن درمالیکول آن‌ها رابطۀ اشتراکی سه گانه موجـــود است.

* الکاین‌های دارای یک رابطه سه گانه بافورمول عمومی C_nH_{2n-2} هستند که دراین فورمول $n \geq 2$ است و کوچکترین آن‌ها استلین بوده که نام سیستماتیک آن Ethyne می‌باشد.

*اگر پسوندyne به ارقام لاتین که تعداد اتوم‌های کاربن را افاده می کند، علاوه گردد، نام الکاین مربوطۀ آن حاصل می‌شود.

*قابلیت انحلال الکاین‌های کوچک در آب نسبت به الکیـن‌ها والکان‌های ایزولوگ شان بیشتر است؛ اما باآن هم در آب کم حل می‌شوند.

* علت داشتن خاصیت تیزابی استلین مربوط به قطبیت بارز رابطۀ $C-H$ در مالیکول آن است. قطع هومولیتیکی رابطه وتشکیل رادیکال مشکل بوده ولی قطع هترولیتیکی رابطه به آسانی صورت می گیرد:



$$CH \equiv CH \longrightarrow CH \equiv \bar{C}: + H^+$$

* از احتراق استلین مقدار زیاد حرارت (1300Kjoul/mol) تولید می گردد که از آن غرض قطع و ولدنگ فلزات استفاده می‌نمایند.

* بر اساس قاعده مارکوف نیکوف در تعامل کیمیاوی الکین ها با HX هایدروجن بالای کاربن نصب می شود که دارای هایدورجن بیشتر و هلاید بالای کاربنی نصب می شود که دارای هایدروجن کمتر باشد.

سؤالات وتمرین فصل پنجم
سؤالات چهار جوابه

1 – در مالیکول ایتیلین بین دواتوم کاربن کدام رابطه موجود است؟
الف – یگانه ب– دوگانه ج – سه گانه د– آیونی

2 – رابطهٔ دوگانه متشکل از ----- است
الف – یک رابطهٔ سکما σ ویک رابطهٔ π است ب – دو رابطهٔ سگما ج– دو رابطهٔ پای د– هیچکدام

3 – اتوم‌های کاربنی که بین هم رابطهٔ دوگانه را دارا اند، به کدام حالت هایبریدیزیشن قراردارند؟
الف – sp^3 ب– sp^2 ج – sp د – sp^3d^2

4 – نام مرکب $^1CH_3-^2CH=^3CH-^4\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}H-^5CH_2-^6CH_2-^7CH_3$ عبارت است از:
الف – Iso octane ب $4-methyl-2-heptene$ ج – الف وب د – هیچکدام

۵– رابطهٔ سه گانه نسبت به رابطهٔ دوگانه به.....اکسیدی می گردد.
الف– کندی ب –سرعت ج – یک سان د – اکسیدی نمی گردد

6 – یکی از محصول تعامل $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} \quad + H_2O$ عبارت است از:
الف – $CH_2=CH_2$ ب– $CH\equiv CH$ ج– CH_3-CH_3 د– CO_2

7 – الکاین‌های دارای یک رابطهٔ..... اند.
الف – سه گانه ب – دوگانه ج – یک گانه د – کواردینت

8 – فورمول عمومی C_nH_{2n} مربوط به کدام هایدروکاربن‌های ذیل است؟
الف – الکان‌ها ب – الکاین‌ها ج – سایکلوالکان‌ها د – ب وج هردو درست است

9 – نصب هلوجن‌ها بالای الکاین‌ها نسبت به اولفین‌ها به..... صورت می گیرد.
الف – مشکل و بطی ب – سرعت ج – به آسانی د – تعامل نمی کنند

10 – اگر پسوند yne به ارقام لاتین که تعداد اتوم‌های کاربن را افاده می کند، علاوه گردد، نام.... مربوطهٔ آن حاصل می‌شود.
الف – الکان‌ها ب – الکین‌ها ج – الکاین‌ها د – سایکلوالکین‌ها

11 – از بین رفتن رنگ آب برومین تعامل توصیفی رابطهٔ.... را نشان می‌دهد.
الف – چندگانه ب – یگانه ج – الف و ب هردو د– هیچکدام

12 – محصول تعامل $\underset{|\atop Br}{CH_2}-\underset{|\atop Br}{CH_2}+2KOH \xrightarrow{(Alcohol)}$ ... است.
الف – $2H_2O$ ب – $2KBr$ ج – $CH\equiv CH$ د – تماماً

13 – علت داشتن خاصیت تیزابی استلین مربوط به قطبیت بارز رابطهٔ..... در مالیکول آن است.
الف – $C-C$ ب – $C-H$ ج – $C=C$ د – $C\equiv C$

14 – محصول تعامل $CH\equiv CH+H_2 \longrightarrow$ عبارت است از:

الف – $CH_3 - CH_3$ ب – $CH_2 = CH_2$ ج – $CH \equiv CH$ د – هیچکدام

15 – درجهٔ الکترونیگاتیویتی کاربن دارای حالت **sp** را کدام یکی از ارقام ذیل نشان می‌دهد؟

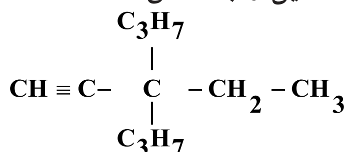
الف – 2.75 ب – 2.5 ج – 2.65 د – 2.3

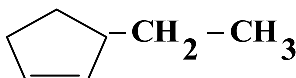
سؤالات تشریحی

1 – فورمول مالیکولی الکاینی را دریافت نمایید که 0.63 گرام آن حاوی 0.07 گرام هایدروجن باشد.

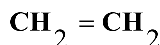
2 – حالت هایبرید تمامی اتوم‌های کاربن را در مرکب $CH_3 - C \equiv C - CH = CH_2$ مشخص سازید.

3 – مرکبات ذیل را به اساس IUPAC نام گذاری نمایید:

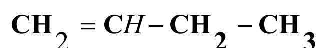


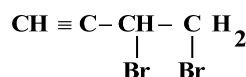


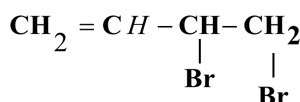












4 – فورمول‌های ساختمانی مرکبات ذیل را تحریر دارید.

a- 1,2 –dichloro ethene b- 2,3 – dimethyl -2-pentene

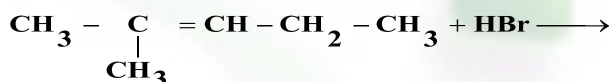
c – 1,3- dibromo cyclo hexene d- Cis 3,4 dibromo -3-hexene

e- 4 –methyl 2-pentyne f-2- pentyne

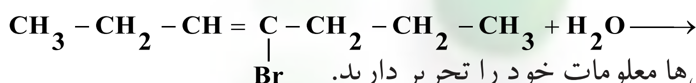
g-3-chloro-2-ethyl-1-pentyne h–1,3-pentadiene

5 – معادلات کیمیاوی ذیل را بادر نظر داشت قاعدهٔ مارکوف نیکوف تکمیل وتوزین نمایید.







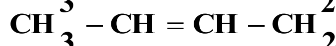


6 – در مورد تعاملات تعویضی الکاین‌ها معلومات خود را تحریر دارید.

7 – کدام یکی از مرکبات ذیل ایزومیری سیس وترانس را دارا بوده؟ آن را تحریر دارید.

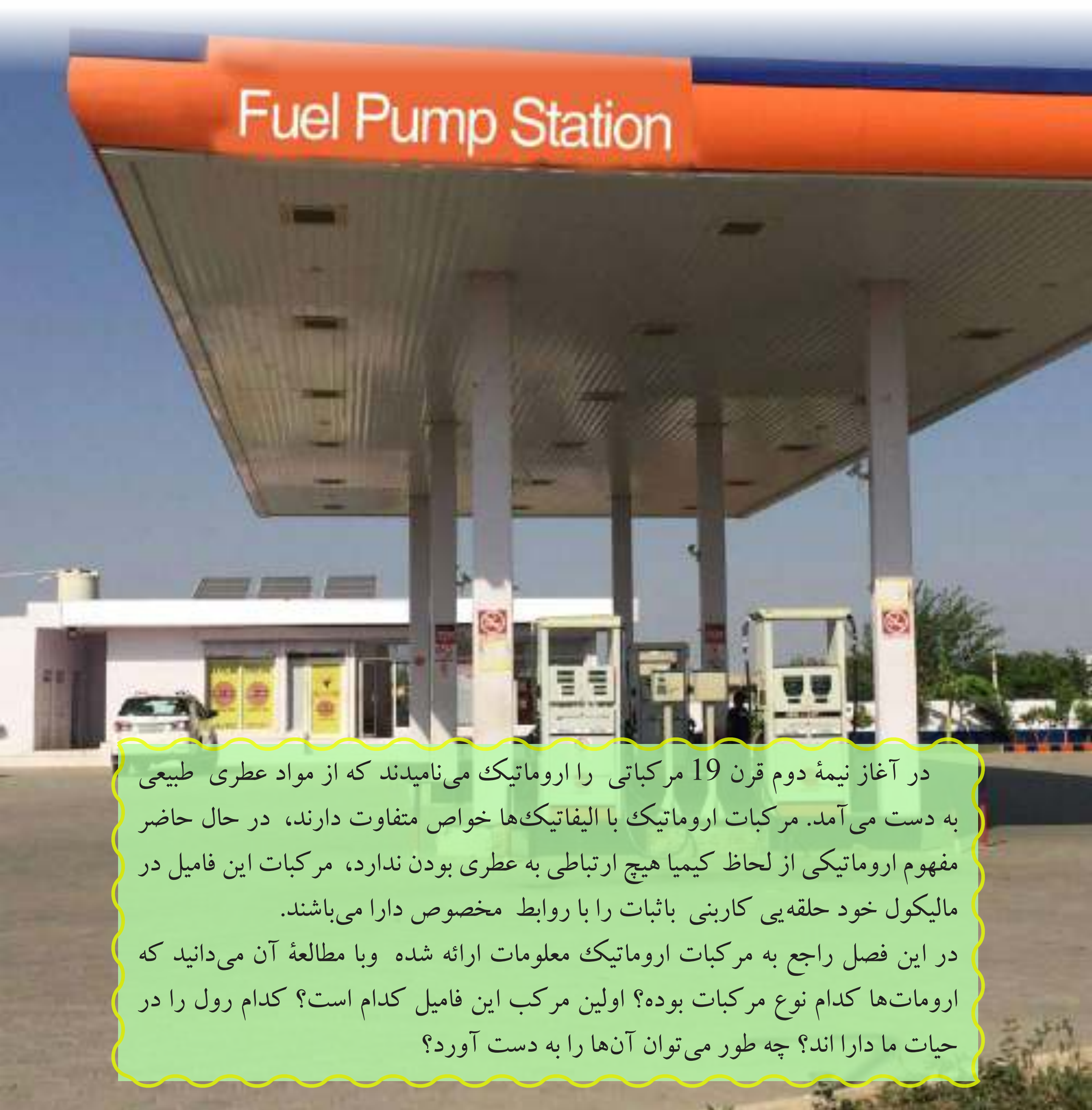






فصل ششم

مرکبات اروماتیک (Arenes)



در آغاز نیمهٔ دوم قرن 19 مرکباتی را اروماتیک می‌نامیدند که از مواد عطری طبیعی به دست می‌آمد. مرکبات اروماتیک با الیفاتیک‌ها خواص متفاوت دارند، در حال حاضر مفهوم اروماتیکی از لحاظ کیمیا هیچ ارتباطی به عطری بودن ندارد، مرکبات این فامیل در مالیکول خود حلقه‌یی کاربنی باثبات را با روابط مخصوص دارا می‌باشند.

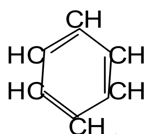
در این فصل راجع به مرکبات اروماتیک معلومات ارائه شده وبا مطالعهٔ آن می‌دانید که اروماتها کدام نوع مرکبات بوده؟ اولین مرکب این فامیل کدام است؟ کدام رول را در حیات ما دارا اند؟ چه طور می‌توان آن‌ها را به دست آورد؟

۶-۱: ساختمان بنزین

اولین مرکب اروماتها بنزین بوده که درقرن 19 توسط فزیکدان انگلیسی به نام مایکل فارادی (Mycal Farady) از مرکبات عضوی استحصال گردید.

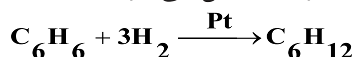
چندی بعد مرکبات مختلف اروماتیک در عطریات کشف گردید و معلوم شد که توسط تعاملات کیمیاوی مناسب می‌توان آن‌ها را به بنزین تبدیل کرد. در ابتدا این مرکبات به نام مشتقات بنزین و بعد از آن مرکبات اروماتیک یا معطر نامیده شده اند، زیرا اکثر آن‌ها بوی قوی ودل پذیر دارند.

به اندازهٔ بنزین که یک مرکب سادهٔ اروماتیک است، دیگر مرکبات توجه علما را به طرف خود جلب ننموده بود؛ از این سبب علما برای بنزین فورمول‌های ساختمانی زیادی را پیشنهاد نموده اند که از جمله فورمول پیشنهادی کیکولی (1865) برای بنزین خیلی مناسب می‌باشد. مطابق به فورمول کیکولی بنزین عبارت از 1,3,5 سایکلوهگزاتراین ($1,3,5-cyclo\ hexa\ triene$) است که یک هایدروکاربن شش کاربنه حلقه یی با داشتن سه رابطهٔ مزدوج می‌باشد:



این ساختمان ارزش یکسان تمامی اتوم‌های کاربن وهایدروجن وبعضی خصوصیات دیگر بنزین را توضیح می‌نماید؛ اما این فورمول نمی‌توانست توضیح نماید که چرا بنزین خواص هایدروکاربن غیر مشبوع را دارا نمی‌باشد؟ بنزین تعاملات مشخصهٔ مرکبات غیر مشبوع را از خود نشان نمی‌دهد؛ یعنی آب برومین ومحلول القلی پوتاشیم پرمنگنات را بیرنگ ساخته نمی‌تواند. به عوض تعامل جمعی، تعامل تعویضی را با برومین انجام داده؛ طوری که یک اتوم هایدروجن مالیکول بنزین توسط برومین تعویض گردیده، مرکب C_6H_5Br را تشکیل می‌دهد.

امکان تعاملات جمعی بنزین درشرایط خاص موجود بوده و از هایدروجنیشن آن در موجودیت کتلست سایکلو هگزان حاصل می گردد:

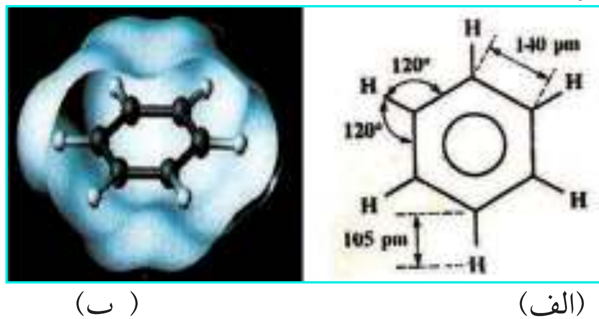


$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Pt} C_6H_{12}$$

از معادلهٔ فوق معلوم می‌شود که بنزین خواص غیر مشبوعی را از خود نشان می‌دهد؛ لاکن در شرایط عادی این خاصیت ضعیف است. مقاومت حرارتی بنزین تا $900^{\circ}C$ است.

انکشاف نظریات الکترونی و نظریات میخانیک کوانت راجع به روابط کیمیاوی امکان توضیح خصوصیات مرکبات اروماتیکی را میسر ساخت، انرژی مالیکول بنزین را می‌توان به طریقه‌های مختلف تعیین کرد، نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که مالیکول حقیقی بنزین دارای انرژی کمتر نسبت به 1,3,5 سایکلو هگزا تراین است که روابط آن نشان داده است. گرمای احتراق مالیکول سایکلو هگزا تراین $3453KJ/mol$ است؛ اما گرمای احتراق مالیکول بنزین که تجربه نشان داده است، $2303KJ/mol$ می‌باشد. هایدروجنیشن سایکلوهگزین با آزاد شدن انرژی صورت گرفته، در حالی که هایدروجنیشن

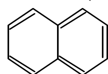
بنزین با جذب انرژی صورت می گیرد.
خواص کیمیاوی بنزین و مرکبات مشابه آن فوق العاده حیرت انگیز است، باوجودی که مرکبات بنزین غیر مشبوع بوده و مشابه به الکین‌ها و الکاین‌ها می‌باشند؛ اما تعاملات جمعی دراین مرکبات به ندرت انجام شده و برعکس تعاملات تعویضی را به خوبی انجام می‌دهند؛ بنابراین مرکبات اروماتیک مستقل از مرکبات غیر مشبوع عادی بوده وخواص خاص آن‌ها مربوط به حلقهٔ بنزین ومرکبات آن می‌باشد.
فورمول جمعی بنزین (C_6H_6) بوده و نسبت به سایکلو هگزان (C_6H_{12}) 6 اتوم‌هایدروجن و نسبت به سایکلو هکزین 4 اتوم‌هایدروجن کمتر را دارا است. طول روابط در بنزین 140 پیکامتر وساختمان آن دارای روابط درحالت ریزونانس است.
درمالیکول بنزین 6 الکترون اوربیتال‌های πرا اشغال نموده، دراسکلیت کاربنی مالیکول اوربیتال‌های رابطهٔ σاز تداخل مستقیم sp^2 – **hybrid**اوربیتال‌های اتوم‌های کاربن بایکدیگر و با اتوم‌های هایدروجن تشکیل گردیده است. شکل (6 - 1) طول رابطه‌ها؛ زوایای روابط و حالت ریزونانس را در مالیکول بنزین ارائه می‌دارد:

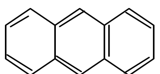


(ب)　　　　　　　　(الف)

شکل(6 - 1)، الف – طول وزاوایای روابط، ب – نمایش اوربیتال های در مالیکول بنزین:

چون هایدروکاربن‌های اروماتیک غیر مشبوع بوده؛ ازاین سبب آن‌ها را با پسوند ene مشابه الکیـن‌ها و پیشوند Ar مشتق از کلمهٔ (Aromate) نامگذاری نموده اند؛ بنابرین نام سیستماتیک آن‌ها Arene است. مرکبات Arene علاوه برشکل سادهٔ بنزین، به صورت مرکبات چند حلقه‌یی نیز موجود بوده؛ به طورمثال: از اتصال دو و یا چندین حلقهٔ بنزین با یکدیگر مرکبات مختلف حاصل می‌شود. نفتالین $C_{10}H_8$ و انتراسین $C_{14}H_{10}$ دو مرکب چندین حلقه‌یی بسیار مهم بوده که فورمول آن‌ها ازحلقه بنزین و گروپ‌های – C_2H_2 – (ایتلین) تشکیل گردیده اند. درمورد خواص ارومات‌ها عالمی به نام هیوکل (Huckel) قاعدهٔ ایجاد نمودکه قرار این قاعده، حلقهٔ دارای خاصیت اروماتیک است که تعداد الکترون‌های پای آن به (4n+2) مطابقت داشته باشد، دراین فورمول n تعداد حلقه را نشان می‌دهد.
مثال‌های سیستم اروماتیکی که دارای 10 و14 الکترون‌های پای اند، عبارت اند از:


Naphthalene


Anthracene

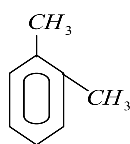
درجدول (6 - 1) انواع مشتقات بنزین با نام‌های سیستماتیک و مروجه آن‌ها ارائه گردیده است. مرکبات مذکور از تقطیر ذغال سنگ حاصل می‌شوند:

جدول (6 - 1) انواع مشتقات بنزین با نامهای سیستماتیک و مروجه آن‌ها

موارد استعمال	نام مروجه	نام سیستماتیک	فورمول
تهیه پولیمیرها	فینول	هایدروکسی بنزین	-OH
جلای رنگ‌ها تهیه لاک	تولوین	میتایل بنزین	$-CH_3$
جلای رنگ‌ها و مواد حشره کش	اورتو زایلین	1.2-Dimethyl Benzene	$-CH_3$ $-CH_3$
	میتا زایلین	1,3- dimethyl Benzene	CH_3 $-CH_3$
	پارا زایلین	1,4 dimethyl Benzene	$CH_3 - \quad - CH_3$
پولیمیرهاراتشکیل می‌دهد	ستایرین	phenyl ethylene	$-CH=CH_2$
کشندهٔ کویه	Naphthalene	Naphthalene	
	انتراسین	Antracine	
برای جلوگیری ازامراض	Di phenyl	Di phenyl	
پولی میرها ومواد رنگه	انیلین	Amino Benzene	H_2N-
	بنزوییک اسید	Benzoic acid	HOOC
	بنز الدیهاید	بنزالدیهاید	$-CHO$
پودرهای رخت شویی درسال 1440کشف گردید.	الکایل بنزین سلفونات	الکایل بنزسودیم سلفونات	$R- \quad -SO_3Na$

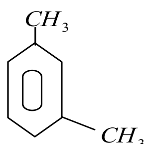
۶-۲: نامگذاری مرکبات اروما تیک

اکثر مرکبات اروماتیک نام‌های مروجه خود را حفظ نموده که مربوط به منشأ اصلی آن‌ها است؛ به طورمثال: Toluene $(C_6H_5-CH_3)$ سرش درختان ازنوع (Baumde Tolu) که در امریکای جنوبی یافت می‌شود، به دست آمده است و حال آن که نام سیستماتیک آن عبارت از Methyl benzene است؛ زیرا یکی از اتوم‌های هایدروجن مالیکول بنزین توسط بقیهٔ CH_3- تعویض گردیده است. در صورتی که چند ین بقیه‌ها، اتوم‌های هایدروجن مالیکول بنزین را تعویض نموده باشند، مرکبات حاصل شده دارای ایزومیری‌های مختلف بوده که مثال آن را می‌توان دای میتایل بنزین (Di methyl benzene) ارا ئه کرد:



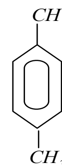
$(O-Xylene)$

$1,2-di\,methyl\,benzene$



$(M-Xylene)$

$1,3-di\,methyl\,benzene$



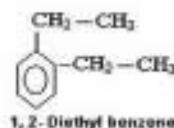
$(P-Xylene)$

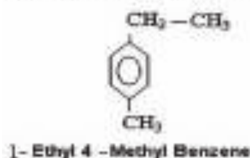
$1,4-di\,methyl\,benzene$

سه ایزومیری فوق نام‌های مروجه (Xylene) را دارا بوده؛ زیرا این‌ها از تقطیر چوب حاصل شده و نام یونانی چوب (xulon) است و پیشوند های، Ortho Meta و Para نیز کلمه‌های یونانی قدیم بوده که به ترتیب به معنی پهلو با پهلو، بعد از آن و مقابل می‌باشد. درصورتی که هردو معاوضه‌ها دارای ترکیب مختلف هم باشند همین پیشوند ها را درنام آن‌ها علاوه می‌نمایند.

اگر چندین اتوم‌هایدروجن حلقه بنزین به گـــــروپ‌های مختلف تعویض گردیده باشد، نامگذاری سیستماتیک آن مطابق رهنمایی فوق صورت می گیرد؛ به طورمثال:





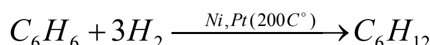




۶-۳: تعاملات هایدروکاربن‌های اروماتیک

۶-۳-۱: تعاملات جمعی

باوجودی که تمام ارین‌ها (Arenes) از نوع هایدرو کاربن‌های غیر مشبوع اند؛ اما میل ترکیبی را به صورت جمعی از خود نشان نمی‌دهند. درشرایط خاص، در حرارت $200^{\circ}C$ و درموجودیت کتلست Pt یا Ni وفشار بلند می توان سه مالیکول هایدروجن را به بنزین علاوه و Cyclo Hexane را به دست آورد:



$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,Pt(200C^{\circ})} C_6H_{12}$$

دراین صورت سه رابطه π بنزین قطع می گردد. این رابطه‌ها درشکل (6 - 1) ارائه شده است که به شکل ریزونانس قراردارند و کثافت ابر الکترونی π بالای تمام اتوم‌های کاربن یک سان پخش می گردد. به همین دلیل تعامل جمعی در حلقه بنزین به مشکل صورت می گیرد. سایکلو هکزان بر خلاف بنزین مسطح نبوده و ساختمان فضایی چوکی مانند را دارا و هر 6 اتوم کاربن ساختمان چهاروجهی را دارا اند.

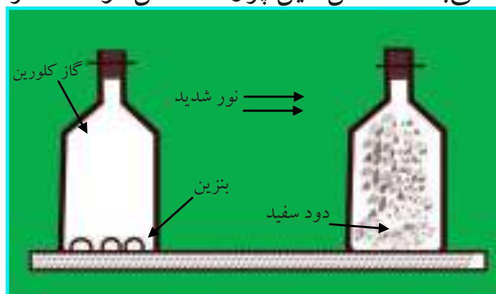
تعاملات جمعی بنزین با کلورین

مطابق به شکل (6 - 2) در بالون پُر از گاز کلورین چند قطره بنزین را علاوه نموده و سپس آن را توسط سرپوش چوبی و پنبه بسته وتکان دهید تا تمام بنزین علاوه شده به بخار تبد یل گردد، درعدم موجودیت نور تعامل صورت نگرفته در صورتی که بالون در معرض نور قرارگیرد، تعامل آغاز یافته ورنگ سبز کلورین ازبین رفته و دود سفید رنگ در داخل بالون به ملاحظه می‌رسد. تجزیه و تحلیل دود حاصل نشان می‌دهد که تعامل جمعی بنزین با کلورین صورت گرفته ومعادله تعامل آن قرارذیل است:



$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

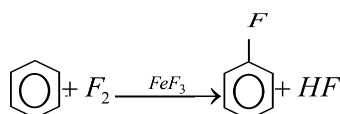
مرکب حاصله (1,2,3,4,5,6 – Hexa Chloro Cyclohexane) بوده و ساختمان آن مشابه سایکو هکزان و چوکی مانند می‌باشد. شکل ذیل پروسه تعامل فوق الذکر را نشان می‌دهد:



شکل (6 – 2) تعامل بنزین با کلورین

۶ – ۳ – ۲: تعاملات تعویضی در ارومات‌ها

درالکین‌ها و الکاین‌ها تعاملات جمعی نسبت به تعاملات تعویضی به آسانی صورت می گیرد؛ به طورمثال: الکین‌ها به آسانی در دو کاربن دارندۀ رابطه جفته خود برومین را نصـــب و به هلاید الکان‌ها (دای بروموالکان) مبدل می گردد؛ اما در حلقۀ بنزین، فلورین اتوم‌های هایدروجن را تعویض نموده و این تعویض هم درموجودیت کتلست ها (FeF_3)صورت می گیرد:



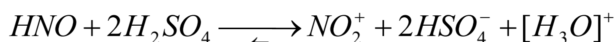
$$C_6H_6 + F_2 \xrightarrow{FeF_3} C_6H_5F + HF$$

تعامل بنزین با فلورین نوع تعامل انفجاری بوده؛ اما کلورینشن بنزین درموجودیت اسید لیویس ($AlCl_3, FeCl_3$)صورت می گیرد.

تعویض اتوم‌های هایدروجن مالیکول بنزین توسط بقیه الکایل و دیگر بقیه‌ها به طریقه عالم کیمیا به نام فریدل چارلیز (friedel Charles) و جمزکرفت (James Craft) درسال 1832 – 1899م صورت می‌گیرد که مثال آن‌ها قرار ذیل است:

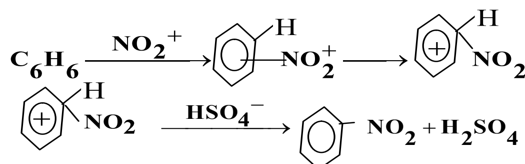
۱ – نایتریشن اروماتها

داخل ساختن گروپ نایترو ($-NO_2$) در حلقه‌های اروماتیک را به نام تعامل نایتریشن (Nitration) یاد می‌کنند. تعامل مذکور توسط مخلوط تیزاب گوگرد غلیظ و تیزاب شوره غلیظ انجام می‌گردد، عامل نایتریشن کننده آیون نایترو NO_2 است که در این مخلوط قرار ذیل تشکیل می‌گردد:



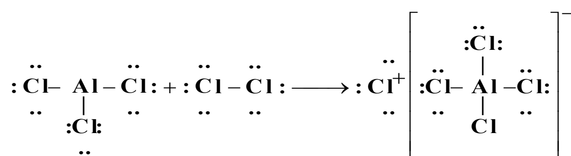
$$HNO + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + [H_3O]^+$$

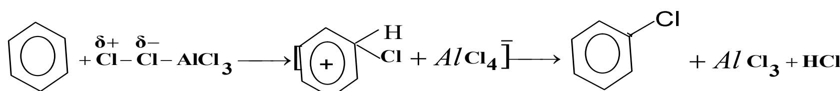
در مرحلهٔ بعدی کتیون نایترو ساحهٔ ابر الکترونی رابطه‌های π حلقهٔ اروماتیک را مورد حمله قرار داده که در نتیجهٔ آن اولاً پای کامپلکس و بعد از آن سگما کامپلکس با داشتن رابطهٔ کوولنت بین گروپ نایترو و اتوم کاربن حلقهٔ بنزین حاصل می‌شود. در مرحلهٔ اخیر اتوم‌هایدروجن حلقهٔ اروماتها جداشده و با HSO_4^- تعامل نموده، دوباره H_2SO_4 تشکیل می‌گردد:



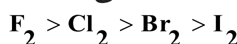
۲ - هلوجنیشن اروماتها

هلوجنیشن هستهٔ بنزین را به کمک هلوجن‌ها در موجودیت کتلست‌ها انجام می‌دهند، که بیشتر به حیث کتلست از هلایدهای المونیم وآهن از قبیل $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$ وغیره استفاده می‌کنند. کتلست‌ها با عمل خود پارچهٔ الکتروفیل را درنتیجـــهٔ قطبی ساختن رابطهٔ اتوم‌های هلوجن به وجود می‌آورند ؛ به طور مثال: درالمونیم کلوراید اتوم المونیم شش الکترون را در قشر ولانسی خود حاصل نموده؛ لاکن اکتیت آن پوره نمی باشد، به خاطر تکمیل اکتیت خود دوالکترون اتوم کلورین مالیکول کلورین را به طرف خود کش نموده؛ درنتیجهٔ کشش الکترونی اتوم دومی مالیکول کلورین قسماً مثبت چارج گردیده و خاصیت الکتروفیل را از خود نشان می‌دهد:



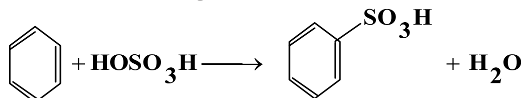


سلسلهٔ ذیل فعالیت کیمیاوی هلوجن‌ها را نشان می‌دهد:



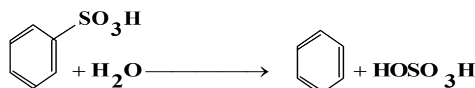
$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

۳ – سلفونیشن (Sulphonation): تعویض اتوم‌هایدروجن هستهٔ بنزین به گروپ سلفونیک را به نام سلفونیشن یاد می‌کنند. تعامل سلفونیشن به گونه معمولی با حرارت دادن هایدروکاربن‌های اروماتیک در موجودیت تیزاب گوگرد غلیظ صورت می‌گیرد:



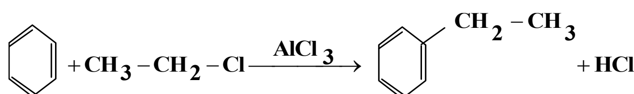
Benzen sulphonic acid

تعامل سلفونیشن برعکس تعامل هلوجنیشن رجعی بوده وهایدرولیز آن صورت می‌گیرد:

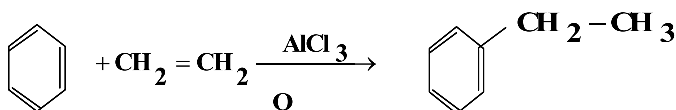


۴ – الکایلیشن (Alkylation): نصب گروپ الکایل را بالای حلقهٔ بنزین و هومولوگ آن به نام الکایلیشن یاد می‌گردد: الکایلیشن به دو طریق انجام می‌گردد:

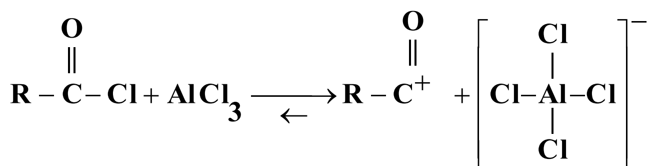
الف – توسط عمل الکایل هلایدها بالای بنزین در موجودیت کتلست الومینیم هلایدهای بدون آب، به طریقهٔ Friedel-Crafts:

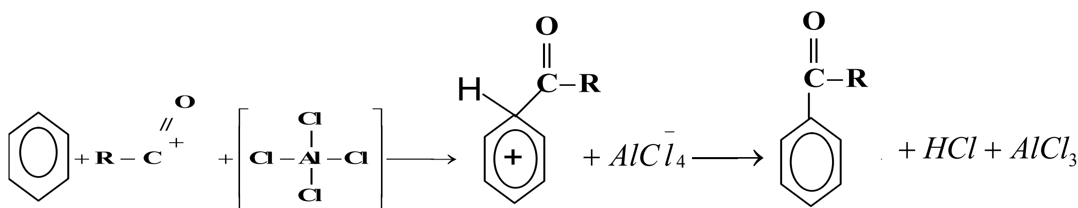


ب – توسط اولیفین‌ها نیز الکایلیشن اروماتیک امکان پذیر است؛ این تعامل در موجودیت کتلست الومینیم کلوراید صورت می‌گیرد:

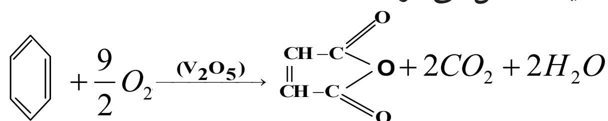


۵- اسایلیشن ارومات‌ها: عبارت از داخل نمودن گروپ اسایل $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ در حلقهٔ ارومات‌ها بوده ودر نتیجهٔ این تعاملات کیتون‌ها تشکیل می‌گردد. این سنتیز به نام اسایلیشن به طریقهٔ فریدل – کرفت یاد می‌گردد. مادهٔ اسایل کننده‌ها را اسید کلورایدها ویا اسید انهایدرایدها در موجودیت الومینیم کلوراید بدون آب تشکیل می‌دهد . میخانیکیت تعامل قرار ذیل است:



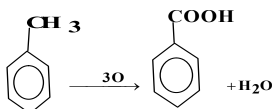


۶ - اکسیدیشن اروماتها: اروماتها در مقابل اکسیدانتها مقاوم بوده، اکسیدانتهای از قبیل نایتریک اسید، محلول کرومیک اسید، محلول پوتاشیم پر منگنات ومحلول هایدروجن پر اکساید در شرایط عادی بالای بنزین تأثیر نمی نمایند. ثبات اروماتها در مقابل اکسیدانتهای قوی نسبت به پارافینها بیشتر است. در اثرعمل آکسیجـــن هـــوا در موجودیت کتلست ونادیم پنتا اکساید **(V_2O_5)** به حرارت بلند **$(400^{\circ}C)$** از بنزین ملیک آنهایدراید حاصل می گردد:



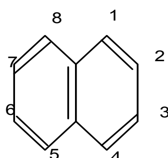
Maleic anhydride

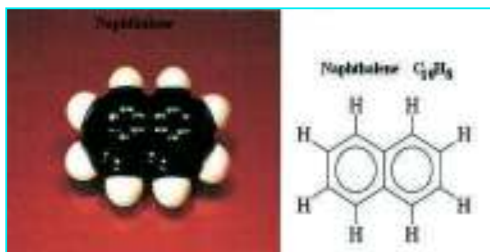
دراثر عمل اکسیدانتها بالای هومولوگهای بنزین، زنجیر جانبی الکایل آنها در معرض اکسیدیشن قرار گرفته، تخریب میشود. تنها کاربن نزدیک به حلقه به کاربوکسیل تبدیل میشود (تمامی زنجیر مرتبط به حلقهٔ بنزین به کاربوکسیل تبدیل می گردد):



نفتالین Naphthalene

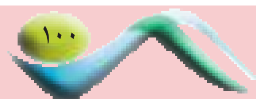
فورمول مالیکولی نفتالین $C_{10}H_8$ بوده، این مرکب درسال 1819 در صمغ قیر زغال سنگ کشف گردید وساختمان آن در سال 1858 توسط وسکرسینسکی (A.A. Voskresensky) مشخص گردید. نفتالین مادهٔ جامد کرستالی با بوی مشخص بوده، درجهٔ ذوبان آن $80C^{\circ}$ و درجهٔ غلیان آن $218C^{\circ}$ است. نفتالین بیرنگ بوده وبه آسانی متصاعد می گردد و حتا به حرارت عادی تبخیر مینماید. نفتالین در آب حل نگردیده؛ اما در محللهای عضوی به خوبی حل می گردد. نفتالین را به حیث مادهٔ ضد کویه استعمال مینمایند. اسکلیت کاربنی مالیکول نفتالین متشکل از دو هستهٔ بنزین بوده که توسط دواتوم کاربن مجاور مشترک متراکم شده است. در مالیکول نفتالین مانند بنزین نه رابطهٔ جفته ونه رابطهٔ یگانهٔ مطلق وجود دارد. الکترونهای پای در حالت دیلوکالیزیشن در تمام حلقه قرار دارد. ساختمان ومودل نفتالین قرارذیل است:





شکل (6 – 3) مودل نفتالین و فورمول آن

در مالیکول نفتالین تمام اتومهای کاربن هم ارزش نبوده، کاربنهای الفا **(α – Carbons)**

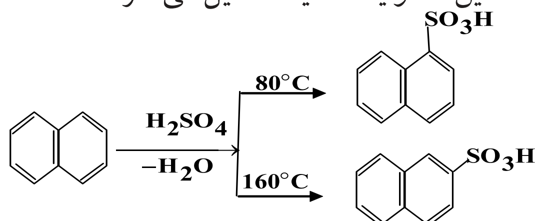


با موقعیت‌های 8، 5، 4، 1 وکاربن‌های بیتا(β – Carbons)با موقعیت های7، 2، 3، 6 از هم فرق دارند.

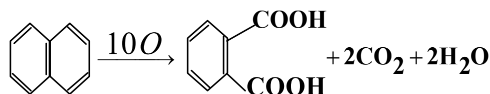
تحقیقات رادیوگرافی کرستال‌ها ی نفتالین نشان می‌دهد که مالیکول نفتالین دارای ساختمان مسطح بوده و طول تمامی رابطه‌های کاربن – کاربن یک قیمت بین البینی رابطهٔ یگانه ودوگانه را دارا است.

تعاملات تعویضی نفتالین

سلفونیشن: یکی از مشخصات عمدهٔ نفتالین عبارت ازتعامل سلفونیشن آن است، نظر به شرایط تعامل می‌تواند الفا – نفتالین سلفونیک اسید ویا بیتا – نفتالین سلفونیک اسید تشکیل می گردد:



اکسیدیشن نفتالین: نفتالین نسبت به بنزین به آسانی اکسیدی شده که در این عملیه یکی از حلقه‌های آن تخریب گردیده، کاربن‌های الفای آن به گروپ کاربوکسیل تبدیل می گردد و درنتیجه تیزاب دوقیمتهٔ فتالیک اسید تشکیل می‌شود:

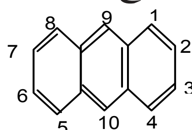


Naphthalene　　　　Phthalic acid

انتراسین (Anthracene)

فورمول مالیکولی انتراسین $C_{14}H_{10}$بوده، این مرکب در صمغ قیر و در روغن انتراسین یافت می‌شود که از آن به طریقهٔ تبلور جدا می گردد. انتراسین را به طریقهٔ تصعید جدا می‌نمایند، انتراسین خالص یک جسم جامد کرستالی بی رنگ بوده و دارای فلوروسنس لاجوردی می‌باشد. درجهٔ ذوبان آن $217C^{\circ}$ و درجهٔ غلیان آن $354C^{\circ}$ است. انتراسین در آب غیر منحل بوده و در بنزین داغ به خوبی حل می گردد.

انتراسین عبارت از هایدروکاربن اروماتیک کثیر الهسته‌یی بوده که دارای سه هستهٔ بنزین متراکم شدهٔ خطی بنزین نیز می باشد و ساختمان هسته‌ها مسطح است. فورمول ساختمانی اسکلیتی آن قرار ذیل است:



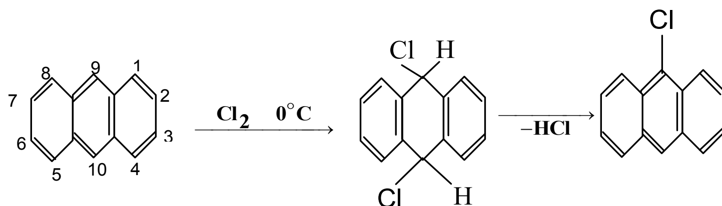
درمالیکول انتراسین تمام اتوم‌های کاربن مانند مالیکول نفتالین عین موقعیت را اشغال نمی‌نماید. موقعیت‌های الفا (1، 4، 5، 8)، بیتا (2,3,6,7) و میزو(meso) (-9,-10) بوده که در انتراسین این موقعیت‌ها از هم فرق می‌شوند. به این اساس مشتق یک تعویضهٔ انتراسین دارای ایزومیر الفا، بیتا و

میزو است؛ همچنان در فورمول انتراسین تساوی کامل رابطه‌ها موجود نیست.

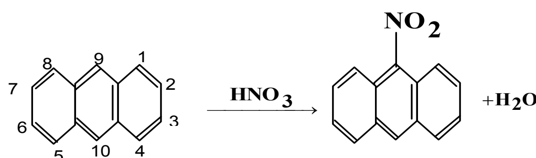
خواص کیمیاوی انتراسین: خواص کیمیاوی انتراسین مشابه به خواص کیمیاوی نفتالین وبنزین بوده؛ اما نسبت به آن‌ها فعال‌تر می‌باشد. انتراسین در معرض تعاملات تعویضی (هلوجنیشن، نایتریشن، سلفونیشن) قرار گرفته، خواص اروماتیکی را از خود نشان داده و تعاملات جمعی نیز در آن به آسانی صورت می‌گیرد. موقعیت 9 – و 10 – (meso) با داشتن فعالیت کیمیاوی زیاد از دیگر موقعیت‌ها فرق داشته؛ بنابراین تعامل تعویضی و تعامل جمعی در هستهٔ وسطی صورت می‌گیرد ودر نتیجهٔ تعامل جمعی در موقعیت‌های 9 – و10 – هردو حلقهٔ جانبی سیکستیت (Sextet) اروماتیکی را به خود گرفته و ثبات را حاصل می‌نمایند.

تعامل تعویضی انتراسین

۱ – هلوجنیشن: کلورین وبرومین به حرارت صفر درجهٔ سانتی گراد ابتدا در موقعیت‌های 9 و10 نصب گردیده، دای کلورو ویا دای برومو را تولید می‌کند که بعداً در اثر حرارت دادن خفیف هایدروجن هلاید از این محل‌ها جداشده ومحصول تعویضی یعنی 9 - کلوروانتراسین تشکیل می‌گردد:



۲ – نایتریشن انتراسین: در اثر عمل تیزاب شوره ابتدا محصول جمعی بی ثبات تولید شده وبعد از جداشدن آب محصول تعویضی انتراسین یعنی 9 - نایترو انتراسین تشکیل می‌گردد:





خلاصهٔ فصل ششم

* مرکبات فامیل اروماتیک در مالیکول خود کاربن‌های حلقه‌یی باثبات را با روابط مخصوص دارا می‌باشند.

* اولین مرکب اروماتها بنزین بوده که درقرن 19توسط فزیکدان انگلیسی به نام مایکل فارادی (Mycal Farady) از مرکبات عضوی استحصال گردید.

* بنزین تعاملات مشخصهٔ مرکبات غیر مشبوع را از خود نشان نمی‌دهد؛ یعنی آب برومین و محلول القلی پوتاشیم پرمنگنات را بیرنگ ساخته نمی تواند. به عوض تعامل جمعی، تعامل تعویضی را با برومین انجام داده طوری که هایدروجن‌های مالیکول بنزین توسط برومین تعویض گردیده، مرکب C_6H_5Br را تشکیل می‌دهد.

*خواص کیمیاوی بنزین و مرکبات مشابه آن فوق العاده حیرت انگیز است، باوجودی که مرکبات بنزین غیر مشبوع بوده و مشابه به الکین‌ها و الکاین‌ها می‌باشند؛ اما تعاملات جمعی دراین مرکبات به ندرت انجام شده و برعکس تعاملات تعویضی را به خوبی انجام می‌دهند.

* هایدروکاربن‌های اروماتیک غیر مشبوع بوده؛ ازاین سبب آن‌ها را با پسوند ene مشابه الکین‌ها و پیشوند Ar مشتق از کلمهٔ (Aromate) نامگذاری نموده اند؛ بنابراین نام سیستماتیک آن‌ها Arene است.

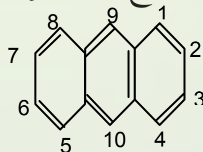
* درمورد کرکتر ارومات‌ها عالمی به نام هیوکل (Huckel) قاعدهٔ ایجاد نمودکه قرار این قاعده حلقهٔ دارای خاصیت اروماتیک است که تعداد الکترون‌های پای آن به (4n+2) مطابقت داشته باشد.

* درالکین‌ها و الکاین‌ها تعاملات جمعی نسبت به تعاملات تعویضی به آسانی صورت می گیرد؛ به طورمثال: الکین‌ها به آسانی در دو کاربن دارندهٔ رابطه جفته خود برومین را نصـــب و به هلاید الکان‌ها (دای بروموالکان) مبد ل می گردد؛ اما در حلقه بنزین، فلورین اتوم‌های هایدروجن را تعویض نموده و این تعویض هم درموجودیت کتلست ها (FeF_3) صورت گرفته، اتوم‌هایدروجن را درحلقهٔ بنزین تعویض می‌نمایند.

* ارومات‌ها در مقابل اکسیدانت‌ها مقاوم بوده. اکسیدانت‌ها از قبیل نایتریک اسید، محلول کرومیک اسید، محلول پوتاشیم پر منگنات ومحلول هایدروجن پر اکساید در شرایط عادی بالای بنزین تأثیر نمی نمایند. ثبات ارومات‌ها در مقابل اکسیدانت‌های قوی نسبت به پارافین‌ها بیشتر است

* در مالیکول نفتالین تمام اتوم‌های کاربن هم ارزش نبوده کاربن‌های الفا **(α – Carbon)** با موقعیت‌های 8، 5، 4، 1 وکاربن‌های بیتا **(β – Carbon)** با موقعیت های7، 2، 3، 6 از هم فرق دارد.

* انتراسین عبارت از هایدروکاربن اروماتیک کثیر الهسته‌یی بوده که دارای سه هستهٔ بنزین متراکم شدهٔ خطی بنزین نیز می‌باشد و ساختمان هسته‌ها مسطح است. فورمول ساختمانی اسکلیتی آن قرار ذیل است:



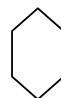
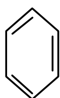
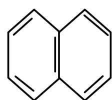
سؤالات وتمرین فصل ششم

سؤالهای چهارجوابه

1 - اولین مرکب اروماتها یعنی بنزین توسط کدام شخص از مرکبات عضوی استحصال گردید؟

الف - مایکل فارادی ب - Mycal Farady ج - کیکولی د - الف وب هردو

2 - کدام یکی از مرکبات ذیل اروماتیک است؟

الف  ب  ج 

3 - کدام یک از مطالب زیر در مورد مالیکول بنزین درست است؟

الف - حاوی 12 اتومهایدروجن است ، ب - رابطهٔ اتوهای کاربن - کاربن ساده است

ج - رابطهٔ اتومهای کاربن - کاربن نه یگانه و نه دوگانه است. د- یک ساختمان حلقه‌یی نیست.

4 - مقاومت حرارتی بنزین چقدر است؟

الف - تا $700^\circ C$ ب - تا $1900^\circ C$ ج - تا $900^\circ C$ د - تا $920^\circ C$

5 - درمالیکول بنزین چند الکترون اوربیتال‌های π را اشغال نموده است؟

الف - 62 الکترون ب - 6 الکترون ج - 12 الکترون د - 16 الکترون

6 - حلقهٔ دارای خاصیت اروماتیک است که تعداد الکترون‌ها ی پای آن به..... مطابقت داشته باشد

الف - $(4n+2)$ ب - $(2n+4)$ ج - $(3n+2)$ د - هیچ کدام

7 - در حرارت $200^\circ C$ و موجودیت کتلست Pt و Ni وفشار بلند می‌توان سه مالیکول هایدروجن را به بنزین علاوه و......را به دست آورد:

الف - Cyclo Hexene ب - Cyclo Hexane ج - Hexane د - هیچ‌کدام

8 - داخل ساختن گروپ نایترو $(-NO_2)$ در حلقه‌های اروماتیک را به نام تعامل..... یاد می‌کنند.

الف - نایتریشن ب - Nitration ج - الف و ب هردو د - هیچ کدام

9 -: نصب گروپ الکایل بالای حلقهٔ بنزین و هومولوگ آن به نام.....یاد می گردد:

الف - هایدریشن ب - الکایلیشن ج - Alkylation د - ب وج هردو

10 - کدام یکی از جملات ذیل در مورد نفتالین صحیح است؟

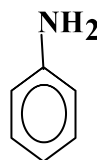
- این مرکب دارای فورمول مالیکولی $C_{10}H_8$ است.
- مرکب مذکور با هایدروجن به حرارت اطاق تعامل می‌نماید.
- یک مرکب الیفاتیک است.

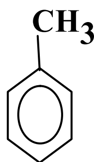
الف - تنها جز اول ب- تنها جز دوم ج - تنها جز سوم د - جز اول ودوم

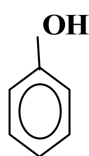
سؤالات تشریحی

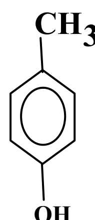
1 - در مورد چگونگی روابط در مالیکول بنزین توضیحات دهید.

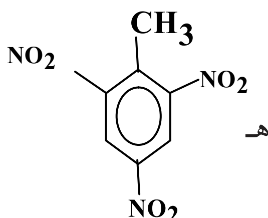
2 - مرکبات زیر را نامگذاری نمایید:

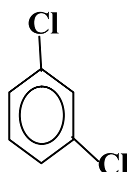
الف 

ب 

ج 

د 

هـ 

و 

3 - فورمول‌های ساختمانی مرکبات اروماتیک زیر را رسم کنید:

a) nitro benzene　　b) m-chlorophenol　　c) p-chlorophenol

d) o- ethyl nitro benzene)　　e) 1- bromo-2-methyl -3- phenyl cyclohexane

4 - فورمول ساختمانی ایزومیری‌های مرکب اروماتیک دارندهٔ فورمول مالیکولی C_8H_{10} را تحریر نمایید.

5 - تعاملات احتراقی (Combustion) مرکبات زیر را تحریر دارید:

الف - بنزین　　ب - تلوین　　ج - نفتالین　　د- انتراسین

6 - کدام یکی از تعاملات زیر بنزین نوع تعاملات ریدوکس است؟در مورد تشریحات دهید:

الف - نایتریشن　　ب- سلفونیشن　　ج - برومینیشن　　د - الکایلیشن

7 - چندلیتر هایدروجن ضرورت است تا 15.6 گرام بنزین را مشبوع سازد؟ (در شرایط STP)

8 - به اساس میتود تعامل فریدل - کرفت 26.5 گرام الکایل بنزین از 0.25 مول بنزین حاصل شده است، ساختمان مشتق حاصل بنزین را تعیین کنید.

9 - بنزین را با مرکباتی تعامل دهیدکه بیوتایل بنزین والیل بنزین حاصل گردد.

10 - 750 ملی لیتر محلول $NaOH$ همراه با سودیم بنزویت تعامل نموده، به مقدار 23.4گرام بنزین تولید می گردد، مولاریتی سودیم هایدروکساید را در یافت کنید.

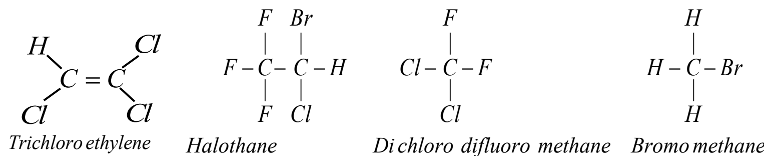
فصل هفتم

الکایل هلایدها

اگر اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها توسط یک ویاچندین اتوم هلوجن‌ها تعویض گردد، مرکباتی حاصل می گردد که به نام هلایدها یادشده ومشتقات هلوجنی هایدوکاربن‌ها می‌باشند. این مرکبات رول اساسی را در حیات انسان‌ها و در عرصهٔ صنعت دارا می‌باشند. فورمول‌های عمومی آن‌ها R–X است. در این فصل این مرکبات را تحت مطالعه قرار داده و می‌آموزید که الکایل هلایدها چه نوع مرکبات عضوی بوده و کدام خواص را دارا می‌باشند؟ چه طور می‌توان آن‌ها را به دست آورد؟ در کدام عرصه‌های طبابت و صنعت به کار برده می‌شوند؟ منابع طبیعی آن‌ها کدام مواد طبیعت اند؟ چطور می‌توان این مرکبات را نامگذاری کرد؟ با مطالعهٔ این فصل با الکایل هلوجنیدها آشنا و کاربرد آن‌ها را در عرصه‌های مختلف خواهید آموخت.

۷ –۱: الکایل هلایدها

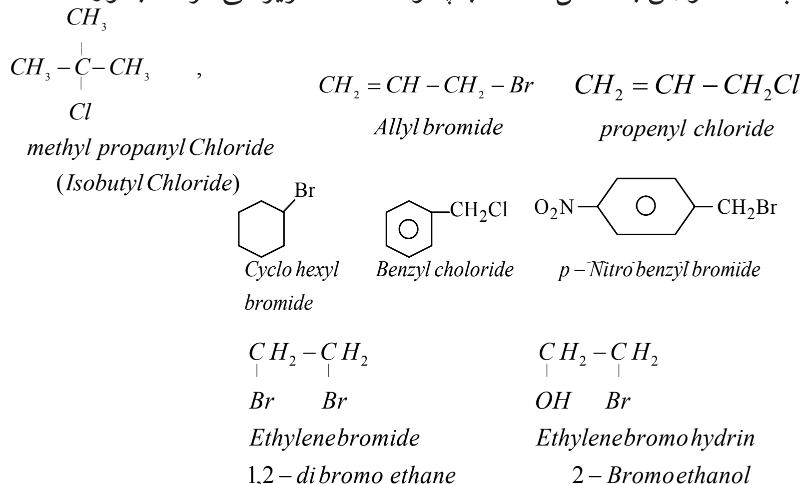
الکایل‌هلایدها مشتقات هلوجنی هایدروکاربن‌ها بوده و از تعویض یک یا چندین اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها حاصل شده اند. تاحال مرکبات هلوجنی فلورین، کلورین، برومین و آیودین شناخته شده اند. هلایدهایدروکاربن‌ها می‌توانند، مونوهلایدها و یا پولی‌هلایدها باشند. مرکبات عضوی هلوجن‌دار در طبیعت وافربوده و در صنعت امروزی استعمال زیاد دارند. در مواد طبیعی یافت شده که به هزارها مرکب عضوی هلوجن‌دار در الجی‌ها و ودیگر اجسام حیهٔ بحری موجود اند؛ بطور مثال در الجی‌های قهوه‌یی اقیانوس‌ها موجود بوده و در موقع آتش سوزی جنگلات ودرآتش فشان‌ها نیز تولید می‌شوند. ازاین مرکبات به حیث محلل‌ها درصنعت وبه حیث ادویهٔ سرما خورده‌گی استفاده می‌گردد. ترای کلورو ایتلین در صنایع الکترونیکی استعمال زیاد دارد. بعضی مرکبات الکایل هلایدها قرار ذیل اند:



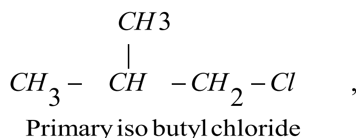
ترای کلوروایتلین محلل خوب بوده، هلوتان مادهٔ بی‌هوشی انستیزیک می‌باشد.

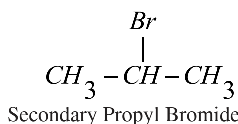
۷– ۱ –۱: نامگذاری الکایل هلایدها

فورمول عمومی الکایل هلایدها $C_nH_{2n+1}X$ بوده که در این فورمول X ممکن I, Br, Cl, F باشد، نام گذاری اشتقاقی یا رادیکالی الکایل هلایدها طوری است که ابتدا نام رادیکال الکایل ذکر شده و به تعقیب آن هلوجن به شکل صفت با پسوند ide تحریر می گردد؛ بطور مثال:



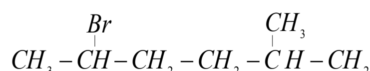
الکایل هلایدها نیز به هلایدهای اولی (primary)، دومی (secondry) و سومی (tertiary)نظر به اینکه هلوجن به کدام نوع اتوم کاربن ارتباط دارد، تقسیمات گردیده و این کلمات را در ابتدای نام آنها علاوه می کنند؛ به طور مثال:





به اساس سیستم IUPAC نام گذاری الکایل هلایدها طوری است که طویلترین زنجیر کاربنی را به حیث زنجیر ا صلی قبول می‌نمایند. در صورت موجودیت رابطهٔ دوگانه یا سه گانه، زنجیر اصلی باید شامل آن باشد.

نمبر گذاری را از همان کاربن انجام زنجیر شروع می‌نمایند که معاوضهٔ هلوجن به آن نزدیک باشد. باید یادآورگردید که انشعاب زنجیرکاربنی نیز در این مرکبات در نظر گرفته شده و نام بقیه‌ها و گروپ وظیفوی هلاید طوری ذکر می گردند که حروف اول نام معاوضه‌ها به ترتیب الفبای انگلیسی در نظر گرفته شود؛ بطور مثال:



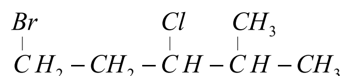
2 - bromo - 5 - methyl hexane

نباید 5-Bromo-2-methy hexane نام گذاری شود.

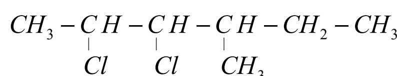
تبصره

در صورتیکه تعداد عین هلوجن بیشتر از یک معاوضه باشند، تعداد ارقام شان با پیشوندهای Di، Tri، Tetra و غیره مشخص می گردند.

اگر ترکیب هلوجن‌ها در مرکب مختلف باشند، نام آن‌ها به ترتیب حروف الفبای انگلیسی درنامگذاری مرکب شان ذکر می گردند؛ به طورمثال:



1-Bromo-3-Chloro-4-methyl Pentane

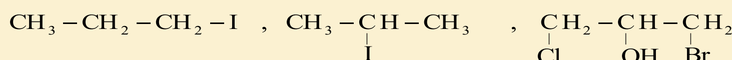


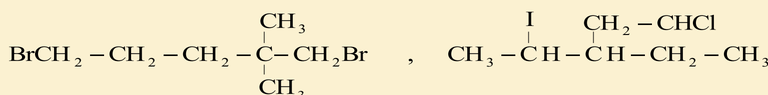
2,3-Di Chloro -4-Methyl Hexane

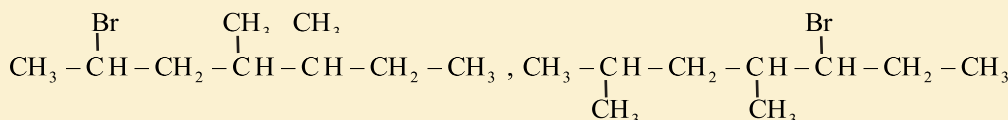


مشق و تمرین کنید

1 - الکایل هلایدهای ذیل را به اساس رادیکالی و آیوپک نام گذاری نمایید:







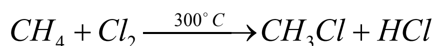
2 – فورمول ساختمانی مرکبات ذیل را تحریر دارید:

الف– 2 - chloro 3,3 - dimethyl hexane

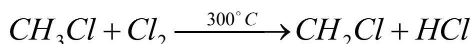
ب – 1,1 - Di bromo - 4 - iso propyl cyclo hexane

۷–۱–۲: استحصال الکایل هلایدها

1 – از هلوجنیشن مستقیم الکان‌ها می‌توان الکایل کلوراید والکایل بروماید را به دست آورد، این تعاملات را به نام Chlorination و Bromination یاد می‌کنند که به صورت رادیکالی صورت می‌گیرد و دارای اهمیت صنعتی می‌باشد، مرکبات مختلف الکایل هلایدها از آن تشکیل گردیده وبه واسطهٔ تقطیر ازهم جدا می‌گردند. Chlorination الکان‌ها به سرعت صورت گرفته و حرارت لازم $300^\circ C$ است:



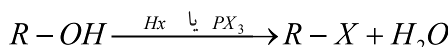
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{300^\circ C} CH_3Cl + HCl$$



$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{300^\circ C} CH_2Cl + HCl$$

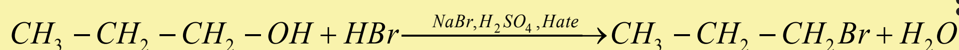
در لابراتوار الکایل هلایدها را طور ذیل استحصال می‌نمایند:

2 – الکول‌ها با هایدروجن هلایدها تعامل نموده در نتیجه الکایل هلاید و آب را تشکیل می‌دهند؛ در این عملیه گاز خشک هایدروجن هلاید را از الکول عبور می‌دهد:



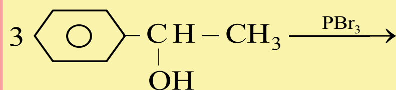
$$R - OH \xrightarrow{Hx \text{ یا } PX_3} R - X + H_2O$$

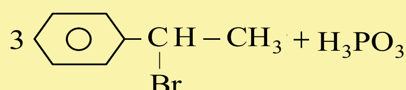
مثال ها:



$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + HBr \xrightarrow{NaBr, H_2SO_4, Hate} CH_3 - CH_2 - CH_2Br + H_2O$$

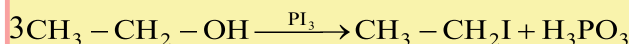
$n-$Propylalcohol $\qquad$ $n-$Propyl bromide





$$3\,C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{PBr_3} 3\,C_6H_5-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH_3 + H_3PO_3$$

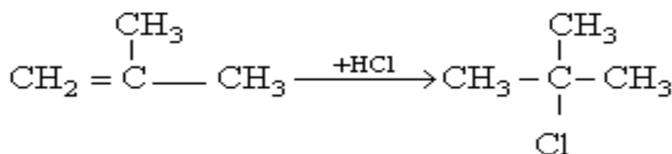
1 – Phenyl ethanol $\qquad$ 1 – Bromo – 1 – Phenyl ethane



$$3CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{PI_3} CH_3 - CH_2I + H_3PO_3$$

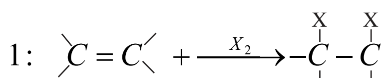
Ethyl alcohol $\qquad$ Ethyl iodide

3 – از تعاملات جمعی هایدروجن هلایدها با الکین‌ها و الکاین‌ها نیز الکایل هلایدها حاصل می‌گردند. تعامل هایدروجن هلایدها باالکین‌های با زنجیرهای طویل قرارقاعدهٔ مارکوف نیکوف صورت گرفته؛ طوریکه در الکین‌ها هایدروجن بالای آن کاربن دارندهٔ رابطهٔ دوگانه نصب می‌گردد که تعداد هایدروجن آن زیاد باشد:

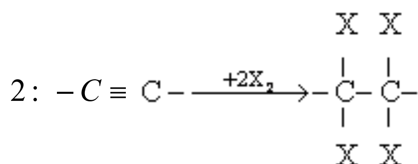


$$CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{C} - CH_3 \xrightarrow{+HCl} CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle Cl}{C}} - CH_3$$

4 – از تعاملات جمعی هلوجن‌ها با الکین‌ها و الکاین‌ها الکایل هلایدها به دست می‌آیند:

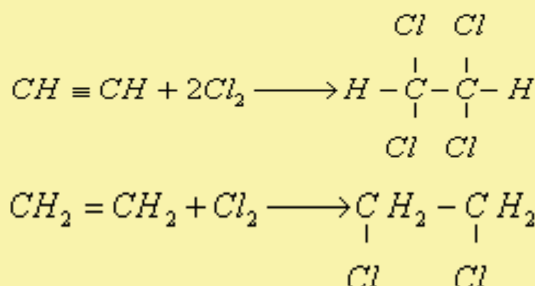


$$1:\ >C=C< + \xrightarrow{X_2} -\overset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}$$



$$2:\ -C\equiv C- \xrightarrow{+2X_2} -\overset{X}{\underset{X}{C}}-\overset{X}{\underset{X}{C}}-$$

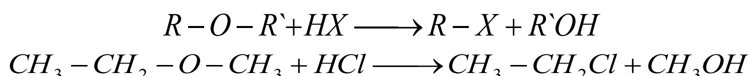
مثال



$$CH\equiv CH+2Cl_2 \longrightarrow H-\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}-\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}-H$$

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl}{CH_2}-\underset{Cl}{CH_2}$$

5 – از تعامل ایترها با هایدروجن، الکایل هلایدها و الکول تشکیل می گردد:



$$R-O-R`+HX \longrightarrow R-X+R`OH$$

$$CH_3-CH_2-O-CH_3+HCl \longrightarrow CH_3-CH_2Cl+CH_3OH$$



مشق وتمرین کنید:

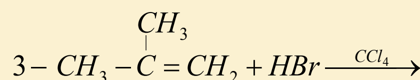
1 – معادلات ذیل را تکمیل وتوزین نمایید:



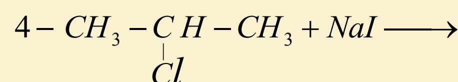
$$1-\ CH_3-CH_2-CH=CH_2+HI \longrightarrow$$



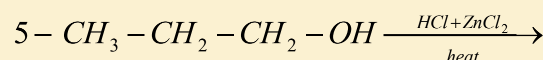
$$2-\ CH_2=CHCl+HI \longrightarrow$$



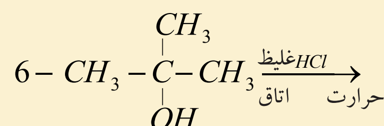
$$3-\ CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2+HBr \xrightarrow{CCl_4}$$



$$4-\ CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3+NaI \longrightarrow$$

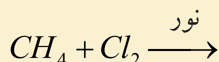


$$5-\ CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[heat]{HCl+ZnCl_2}$$



$$6-\ CH_3-\overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{حرارت اتاق}]{HCl\ \text{غلیظ}}$$

2 - تمامی مراحل هلوجنیشن میتان را بنویسید:



$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}}$$

۷-۱-۳: خواص فزیکی الکایل هلایدها

الکایل هلایدهای که کتلهٔ مالیکولی شان بزرگتر است؛ نسبت به الکایل هلایدهای که عین تعداد کاربن را در بقیهٔ الکایل خود دارند، دارای نقاط غلیان بلندتر اند؛ به این اساس نقطهٔ غلیان الکایل هلایدها از فلورین به طرف آیودین به ترتیب بلند شده می‌رود؛ به طور مثال: نقطهٔ غلیان میتایل کلوراید $-24^{o}C$، میتایل بروماید $4C^{\circ}$و میتایل آیودایدِ $43C^{\circ}$ است.

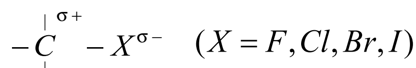
با وجودی که الکایل هلاید مرکبات قطبی اند؛ اما با آن هم در آب غیر منحل هستند؛ زیرا تشکیل رابطهٔ هایدروجنی را کرده نمی‌توانند. اینها در محلل‌های عضوی از قبیل هایدروکاربن‌ها، الکول‌ها و ایترمنحل اند.

اکثر مشتقات هلوجنی هایدروکاربن‌ها بی رنگ ویا دارای رنگ زرد بوده و دارای بوی مخصوص می‌باشند.

مشتقات آیودین، برومین و پولی کلورین الکان‌ها کثافت بلند تر را نسبت به آب دارا اند.

۷-۱-۴:خواص کیمیاوی الکایل هلایدها

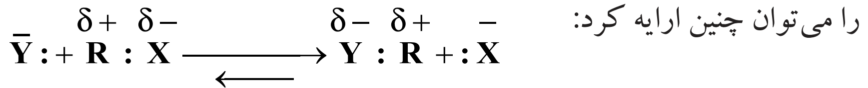
اتوم هلوجن در مشتقات هایدروکاربن‌ها از جمله الکایل هلوجنیدها نسبت به اتوم کاربن الکترونیگاتیف بوده ورابطهٔ کاربن - هلوجن قطبی می‌باشد:



$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\sigma+} - X^{\sigma-} \quad (X = F, Cl, Br, I)$$

تعامل کنندهٔ دوست‌دار هسته (Nucleo philic) مشتق هلوجن را در هلایدها مورد حمله قرار داده وبااتوم کاربنی که کثافت ابر الکترونی درآن کم است، رابطه برقرار نموده و از مالیکول هلوجن را بی‌جا می‌سازد و در نتیجه اتوم هلوجن به بقیهٔ نوکلیوفیلیک تعویض می‌گردد. این نوع تعامل را به نام تعاملات تعویضی نوکلیوفیلی (nucleophilic substitation) یاد می‌کنند. و به S_Nافاده می‌شود.

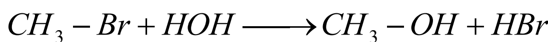
تعاملات تعویضی نوکلیوفلی می‌توانند به دو میخانیکیت صورت گیرد که به نام های S_N2 (bimolecular nucleophilic substitation) وتعاملات تعویضی S_N1 (unimolecular nucleophilic substitation) یاد می‌شوند. اعداد مالیکولی بودن تعامل تعداد ذراتی را نشان می‌دهند که در تعامل در مرحلهٔ سرعت تعامل شرکت می‌نمایند. شکل عمومی تعامل (bimolecular) را می‌توان چنین ارایه کرد:



$$\bar{Y}:+\overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{X}\rightleftarrows \overset{\delta-}{Y}:\overset{\delta+}{R}+:\bar{X}$$

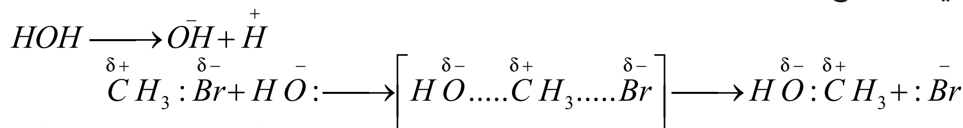
در این تعامل مرحلهٔ سرعت تعامل هر دو مواد تعامل کننده شرکت می‌ورزد و اگر غلظت‌های آن‌ها نزدیک یکدیگر باشند، تعامل به شکل S_N2 علامه گذاری شده و سرعت تعامل آن متناسب به غلظت هردو مادهٔ تعامل کننده است.

تعامل بای مالیکولی هایدرولیز الکایل هلایدها عملیهٔ یک مرحله با تشکیل کامپلکس انتقالی (Transtional complex) یا حالت انتقالی (Transtionalstate) است؛ مثال این نوع تعامل را می‌توان هایدرولیز میتایل برومایدارایه کرد، این تعامل نوع نوکلیوفیلیک بوده؛ زیرا آب جوره الکترون آزاد دارد:



$$CH_3-Br+HOH\longrightarrow CH_3-OH+HBr$$

میخانیکیت تعامل:



$$HOH\longrightarrow \bar{O}H+\overset{+}{H}$$

$$\overset{\delta+}{C}H_3:\overset{\delta-}{Br}+H\bar{O}:\longrightarrow\left[H\overset{\delta-}{O}.....\overset{\delta+}{C}H_3.....\overset{\delta-}{Br}\right]\longrightarrow H\overset{\delta-}{O}:\overset{\delta+}{C}H_3+:\bar{Br}$$

نزدیکی آیون هایدروکساید به اتوم کاربن تنها از سمت مخالف اتوم برومین امکان پذیر است. نزدیک شدن آیون هایدروکساید به اتوم کاربن و دور شدن برومین وتبدیل آن به آیون برومین همزمان صورت می گیرد. چارج منفی در کامپلکس انتقالی بین گروپ‌های نوکلیوفیل که شامل وجدامی گردند، تقسیم می‌شود.

انجام تعامل S_N2 نزدیک شدن بقیهٔ نوکلیوفیل به مالیکول الکایل هلایدها دارای اهمیت می‌باشد. الکایل هلایدهای اولی دارندهٔ زنجیر نارمل نسبت به الکایل‌های دومی به آسانی تعامل می کند. اسکلیت کاربنی منشعب در الکایل هلایدها مانع نزدیک شدن معاوضهٔ نوکلیوفیل می گردد. سلسلهٔ الکایل هلایدها را که سرعت تعامل تعویضی نوکلیوفیل S_N2 در آن‌ها کم می‌شود، در زیر ملاحظه نماید:



$$CH_3X>CH_3CH_2X>(CH_3)_2CHX>(CH_3)_3CX$$

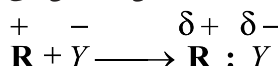
تعامل مونو مالیکولی در دو مرحله صورت می گیرد که قرار ذیل است:

مرحلهٔ اول آن را آیونایزیشن مواد تعامل کننده و تشکیل کرب کتیون را نشان می‌دهد:



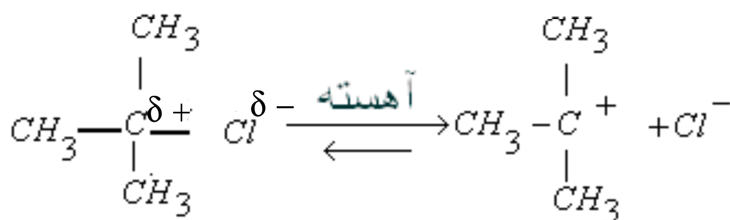
$$\overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{X}\longrightarrow\overset{+}{R}+:\bar{X}$$

مرحلهٔ دوم آن را عمل کرب کتیون بالای بقیهٔ نوکلیوفیل تشکیل می‌دهد:



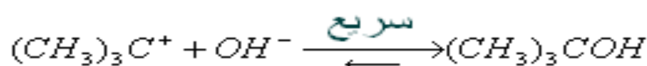
$$\overset{+}{R}+\bar{Y}\longrightarrow\overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{Y}$$

سرعت تعامل مربوط به غلظت مواد تعامل کننده بوده وبه S_N1 افاده می‌شود.
تعامل تعویضی به شکل S_N1 در محلول‌های قطبی خوبتر صورت می گیرد و در محیط قلوی زیاد تر امکان پذیر است. این مرحلهٔ تعامل را درمثال Tertiary بیو تایل کلوراید سومی قرار ذیل مطالعه می‌نماییم:
مرحلهٔ اول تشکیل کرب کتیون بیو تایل سومی:



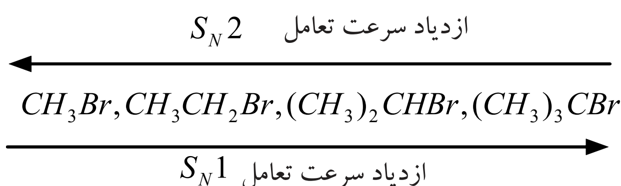
$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{}^{\delta+}\ \ Cl^{\delta-} \rightleftharpoons CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^+}} + Cl^-$$

در مرحلهٔ دوم تعامل بین کرب کتیون وآیون هایدروکساید صورت می گیرد:

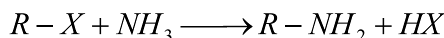


$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \rightleftharpoons (CH_3)_3COH$$

نظر به قانون عمومی سرعت تعامل چند مرحله‌یی را آن مرحله تعیین می کند که به کندی صورت گیرد؛ به طور مثال: در تعامل فوق سرعت تعامل را مرحلهٔ اول تعیین می کند. هر قدر که بقیهٔ الکایل بالای اتوم کرب کتیون زیاد باشد به همان اندازه کتیون با ثبات بوده و تعامل به میخانیکیت S_N1 امکان پذیر است. در سلسلهٔ ذیل سمت تغییر سرعت تعاملات S_N2 و S_N1 نشان داده شده است:

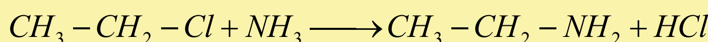


1 - **تعامل الکایل هلایدها با امونیا:** محصول این تعامل امین‌ها اولی و هایدروجن هلایداست:



$$R-X + NH_3 \longrightarrow R-NH_2 + HX$$

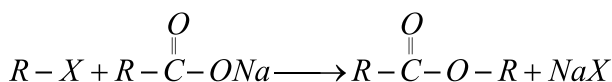
مثال:



$$CH_3-CH_2-Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2 + HCl$$

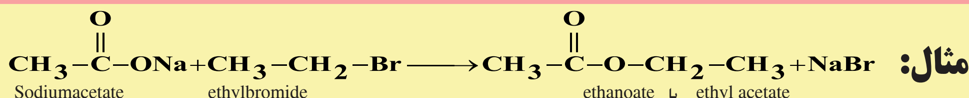
Ethyl chloride Ethyl amine

2 - تعامل الکایل هلایدها با نمک‌های عضوی: الکایل هلایدها با نمک‌ها عضوی تعامل نموده، ایسترها را تولید می‌نمایند:



$$R-X + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R + NaX$$

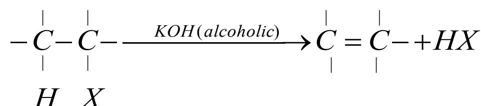
مثال:



$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + CH_3-CH_2-Br \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 + NaBr$$

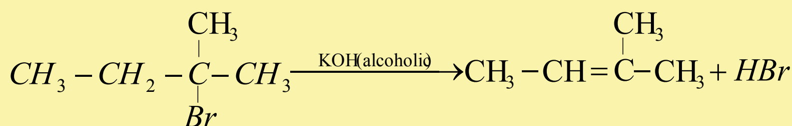
Sodiumacetate ethylbromide ethanoate یا ethyl acetate

3 – دی هایدروهلوجنیشن ($Dehydrohalogenation$)الکایل هلایدها

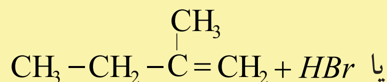


$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{X}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{KOH(alcoholic)} \overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + HX$$

مثال:



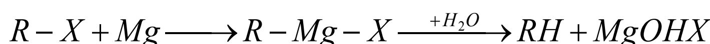
$$CH_3-CH_2-\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow{KOH(alcoholic)} CH_3-CH=\overset{CH_3}{C}-CH_3+HBr$$



یا $CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{C}=CH_2+HBr$

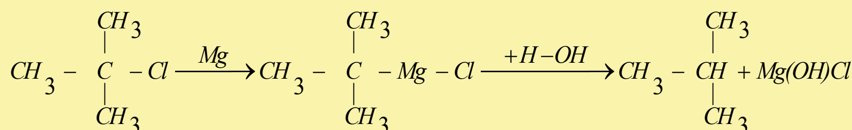
2 – Bromo – 2 – methylbutane 2 – Methyl – 2 – Butene (71%) یا 2 – Methyl – 1 – Butene (29%)

4 - تعاملات ارجاعی (Reduction) الکایل هلایدها:



$$R-X+Mg \longrightarrow R-Mg-X \xrightarrow{+H_2O} RH+MgOHX$$

مثال:

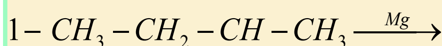


$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Cl \xrightarrow{Mg} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Mg-Cl \xrightarrow{+H-OH} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}+Mg(OH)Cl$$

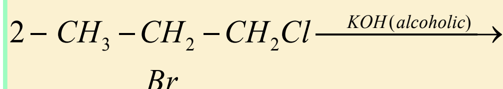


مشق وتمرین کنید:

معادلات تعاملات زیر را تکمیل نمایید:

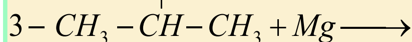


$1-\ CH_3-CH_2-CH-CH_3 \xrightarrow{Mg} \qquad \xrightarrow{H_2O}$

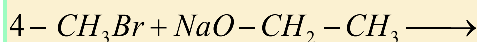


$2-\ CH_3-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow{KOH(alcoholic)}$

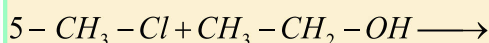
$3-\ CH_3-\underset{}{\overset{Br}{CH}}-CH_3+Mg \longrightarrow$



$4-\ CH_3Br+NaO-CH_2-CH_3 \longrightarrow$



$5-\ CH_3-Cl+CH_3-CH_2-OH \longrightarrow$



۷ - ۱ – ۵: الکایل هلایدهای مهم

میتایل کلوراید (CH_3Cl)

میتایل کلوراید به حرارت $23.7C^{\circ}$ غلیان نموده و آن رابه حرارت $400C^{\circ}$ از تعامل کلورینیشن میتان به دست می‌آورند، همچنان این مرکب را از تعامل میتایل الکول و هایدروجن کلوراید به فشار بلند نیز

به دست می‌آورند. میتایل کلوراید را در دستگاه‌های سرد کننده به حیث عامل سرد کننده استعمال می‌نمایند.

کلوروفارم $(CHCl_3)$

کلورو فارم یا ترای کلورومیتان یک مایع بی رنگ بوده و دارای بوی خاص شیرین است. این مرکب به حرارت $62^{\circ}C$ غلیان می‌نماید، کثافت آن $1.48g/mL$ است.

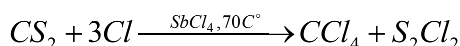
اگر کلوروفارم هایدرولیز گردد، فارمیک اسید حاصل می‌گردد که نام کلوروفارم نیز از همین جا اشتقاق یافته است. کلورو فارم محلل خوب مرکبات عضوی، صمغ، چربوو رابر است. این مرکب دارای خاصیت قوی انستیزیکی (بی‌هوشی) بوده که در سال 1848 در عملیات‌های جراحی به کار می‌رفت، در حال حاضر در این عرصه بنابر داشتن عوارض جانبی استعمال کم دارد. کلوروفارم درهوای آزاد اکسیدی گردیده و یکی از محصولات آن مادهٔ زهری فوسیجن (phosgene) $(COCl_2)$ است. برای جلوگیری از تشکیل فوسیجن، باکلوروفارم یک فیصد الکول را علاوه می‌نمایند.

در صنعت کلوروفارم را از تعامل کلسیم هایپو کلورایت با ایتایل الکول به دست می‌آورند.

کاربن تترا کلوراید (CCl_4)

کاربن تتراکلوراید یا تتراکلورو میتان مایع بی رنگ بوده و درجهٔ‌غلیان آن $76.5C^{\circ}$ و کثافت آن $1.59g/mL$ است. محلل خوب مرکبات عضوی، صمغ، چربو و رابر وغیره می‌باشد. کاربن تترا کلوراید غیر قابل احتراق بوده و در آله‌های ضد حریق برای خاموش نمودن آتش سوزی در لابراتوارها و گدام‌ها به کاربرده می‌شود. در موقع استعمال این آله‌ها فوسیجن نیز تولید گردیده که موجودیت این گاز در محلات بسته استعمال کاربن تترا کلوراید را خطر ناک ساخته است. کاربن تترا کلوراید را در پاک نمودن البسه و در سنتیزهای مختلف به کار می‌برند.

کاربن تترا کلوراید را از تعامل کاربن دای سلفاید و کلورین قرار ذیل به دست می‌آورند:



$$CS_2 + 3Cl \xrightarrow{SbCl_4,\,70C^{\circ}} CCl_4 + S_2Cl_2$$



خلاصهٔ فصل هفتم

* الکایل هلایدها مشتقات هلوجنی هایدرو کاربن‌ها بوده که از تعویض یک یا چندین اتوم هایدروجن هایدروکاربن‌ها حاصل شده اند.

* فورمول عمومی الکایل هلایدها $C_nH_{2n+1}X$ بوده که در این فورمول X ممکن I, Br, Cl, F باشد

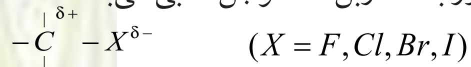
*الکایل هلایدها نیز به هلایدهای اولی (primary)، دومی (secondry)وسومی (tertiary)نظر به اینکه هلوجن به کدام نوع اتوم کاربن ارتباط دارد، تقسیمات کرده اند.

* از هلوجنیشن مستقیم الکان‌ها می‌توان الکایل کلوراید والکایل بروماید را به دست آورد، این تعاملات را به نام Chlorination و Bromination یاد می‌کنند و به شکل رادیکالی صورت می‌گیرد و دارای اهمیت صنعتی می‌باشد که مرکبات مختلف الکایل هلایدها از آن تشکیل گردیده و به واسطهٔ تقطیر ازهم جدا می‌گردند.

* الکایل هلایدهای که کتلهٔ مالیکولی شان بزرگتر است؛ نسبت به الکایل هلایدهای که عین تعداد کاربن را در بقیهٔ الکایل خود دارند، دارای نقاط غلیان بلند تر اند.

* با وجودی که الکایل هلاید مرکبات قطبی اند؛ اما باآن هم در آب غیر منحل هستند؛ زیرا تشکیل رابطهٔ هایدورجنی را کرده نمی‌توانند.

* اتوم هلوجن در مشتقات هایدروکاربن‌ها از جمله الکایل هلوجنیدها نسبت به اتوم کاربن الکترونیگاتیف بوده ورابطهٔ کاربن - هلوجن قطبی می‌باشد:



$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta+} - X^{\delta-} \qquad (X = F, Cl, Br, I)$$

*تعامل کنندهٔ دوست‌دار هسته (Nucleo philic) مشتق هلوجن را در هلایدها مورد حمله قرار داده وبااتوم کاربنی که کثافت ابرالکترونی درآن کم است، رابطه برقرار نموده، از مالیکول، هلوجن را بی‌جا می‌سازد و درنتیجه اتوم هلوجن به بقیهٔ نوکلیوفیلی تعویض می‌گردد.

سؤالات فصل هفتم

سؤالات چهار جوابه

1 - الکایل هلایدها مشتقات --- هایدروکاربن‌ها اند.

الف- هایدروجنی ب - هلوجنی ج - سلفری د - آکسیجنی

2 - فورمول عمومی الکایل هلایدها ---- است.

الف - $C_nH_{2n+1}X$ ب- C_nH_{2n+2} ج - C_nH_{2n+1} د- C_nH_{2n}

3 - قرارقاعدهٔ مارکوف نیکوف هایدروجن بالای آن کاربن رابطهٔ دوگانه نصب می‌گردد که تعداد هایدروجن اولی آن ---- باشد.

الف- کم   ب- یکسان   ج - زیاد   د - هیچ کدام

4 - محصول تعامل در معادلهٔ $R-O-R`+HX \longrightarrow$ --- است.

الف - $R`OH$ ب- $R-X$ ج - الف و ب هردو   د - هیچکدام

5 - محصول تعامل کلورین با ایتلین....... می‌باشد.

الف- کلورو ایتان ب- دای کلورو ایتلین ج - دای کلورو ایتان د- هیچکدام

6 - نام $CH_3-CH_2-CH_2Br$ عبارت است از.......است

الف- 1-Bromopropapane ب- $2-bromopropa\ ne$ ج- $3-bromoprope\ ne$

د - هیچکدام

7 - محصول تعامل ایتایل بروماید و سودیم استیت عبارت است از:

الف- ایتایل استیت و سودیم بروماید ب- دای ایتایل ایستر و سودیم بروماید.

ج- ایتایل متایل ایستر د- الف و ج صحیح است.

8 - مشتقات هلوجنی الکان‌ها به کدام نام یاد می‌شوند؟

الف- اسایل‌ها   ب- هلوجنیدها   ج- الکایل هلایدها د- آرایل هلایدها

9 - فورمول ترای کلورو ایتلین عبارت است از:

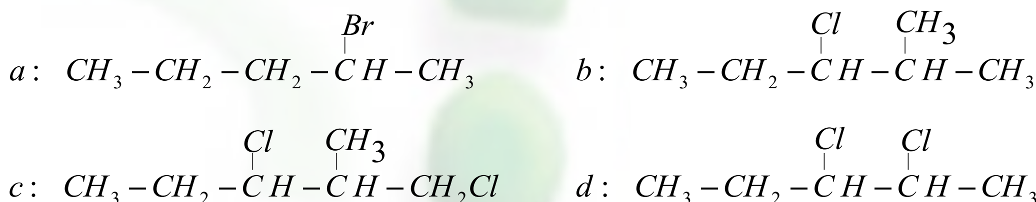
الف- $CHCl=CHCl$ ب- $CHCl=CCl_2$ ج- CH_3-CCl_3 د- هیچکدام

10 - یکی از محصولات--- کلوروفارم مادهٔ زهری فوسیجن (phosgene) است.

الف- ریدکشن   ب- اکسیدیشن ج- تعامل جمعی د - تعامل تجریدی

سؤالات تشریحی

1 - مرکبات ذیل را به اساس آیوپک نامگذاری نمایید:

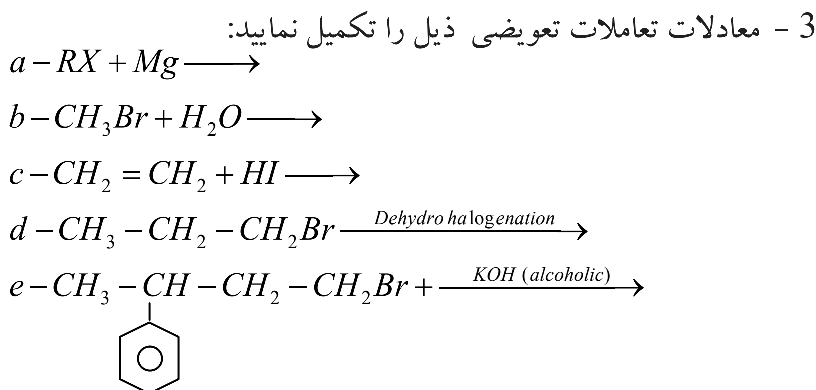


a: $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{Br}{|}}{C}H-CH_3$ b: $CH_3-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-CH_3$

c: $CH_3-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-CH_2Cl$ d: $CH_3-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H-CH_3$

2 - معادلهٔ تعامل تعویضی 1-chloro propane را با $NaOH$ تحریر دارید.

3 - معادلات تعاملات تعویضی ذیل را تکمیل نمایید:



$$a - RX + Mg \longrightarrow$$

$$b - CH_3Br + H_2O \longrightarrow$$

$$c - CH_2 = CH_2 + HI \longrightarrow$$

$$d - CH_3 - CH_2 - CH_2Br \xrightarrow{Dehydro\ halogenation}$$

$$e - CH_3 - \underset{\substack{| \\ C_6H_5}}{CH} - CH_2 - CH_2Br + \xrightarrow{KOH\ (alcoholic)}$$

4 - محصول تعامل تعویضی 1-Chloro propane با $NaOH$ کدام ماده خواهد بود؟

شیوۀ حل :هر دو مادۀ تعامل کننده را تحریر و مواد نوکلیوفیل را در آن مشخص سازید (به طورمثال: (OH^-) و گروپ باقیمانده (به طورمثال: Cl^-) مشخص سازید. گروپ Cl^- را توسط گروپ OH^- تعویض نموده، معادلۀ مکمل آن را تحریر دارید.

5 - مرکبات 1-Bromo pentane و 2-Chloro propane با OH^- تعامل تعویضی S_N2 را انجام داده است، به نظر شما تعامل تعویضی S_N2 کدام یکی از مرکبات مذکور سریع خواهد بود؟

6 - کدام یکی از جوره الکایل هلایدهای ذیل به خوبی وبه سرعت با OH^- تعامل تعویضی S_N2 را عملی خواهد کرد:

الف- Bromo benzene با benzyl bromide $(C_6H_5CH_2Br)$

ب- CH_3Cl یا $(CH_3)_3CCl$

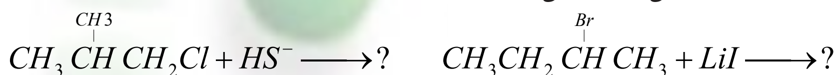
ج- $CH_3CH = CHBr$ یا $CH_2 = CHCH_2Br$

7 - اگر 3-methyl octan-3-ol با HBr به اساس مخانیکیت تعامل تعویضی S_N1 تعامل نماید، کدام محصول را بدست خواهید آورد؟ فورمول‌های مواد تعامل کننده و محصول تعامل را تحریر دارید.

8 - چطور می‌توانید مواد ذیل را به اساس تعامل تعویضی نوکلیوفیل تهیه نمایید؟

$a)\ CH_3CH_2CH_2CH_2 - OH$ ، $b)(CH_3)_2CHCH_2CH_2CN$

9 - معادلات ذیل را تکمیل نمایید:



$$CH_3CH_2\overset{\substack{Br \\ |}}{CH}CH_3 + LiI \longrightarrow ?$$

$$CH_3\overset{\substack{CH3 \\ |}}{CH}CH_2Cl + HS^- \longrightarrow ?$$

10 – فورمول مشرح مالیکولی مرکبات ذیل را تحریر دارید:

الف- 2,3 - dichloro - 4 - methyl hexane

ب – 4 – bromo – 4ethyl – 2 – methyl hexane`

ج- 3 – iodo – 2,2,4,4 – tetramethyl pentane –

فصل هشتم

الکول‌ها و ایترها

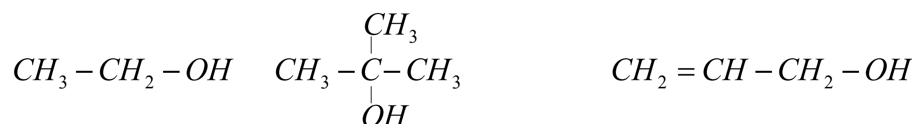


اکثر مرکبات عضوی دارای گروپ‌های خاص اند که این گروپ‌ها به نام گروپ‌های وظیفوی (Functional groups) یاد می‌شوند. این گروپ‌ها تعامل تعویضی را با هایدروکاربن‌ها انجام می‌دهند و در نتیجه صنف خاصی از مرکبات عضوی را تشکیل می‌دهند که از جمله گروپ هایدروکسیل $(-OH)$ و گروپ ایتر $(-O-)$ است. گروپ‌هایدروکسیل و ایتر توسط رابطه اشتراکی با اتوم‌های کاربن هایدرو کاربن‌ها متوصل می‌گردند، در این فصل راجع به الکول‌ها، خواص، ساختمان، مورد استعمال الکول‌ها و ایترها معلومات ارایه می گردد که دارای گروپ‌های فوق بوده وبا مطالعهٔ این فصل خواهید دانست که الکول‌ها و ایترها کدام نوع مرکبات بوده و دارای کدام خواص و ساختمان می‌باشند؟ در کدام عرصه‌های صنعتی به کار رفته و چه طور می‌توان آن‌ها را به دست آورد؟

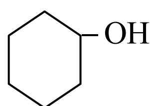
۸–۱: الکول‌ها (Alcohols)

هرمرکب عضوی که درترکیب مالیکولی خود دارای گروپ وظیفوی $OH-$ باشد، بنام الکول یاد می‌شوند.الکول کلمه عربی بوده و به معنی جوهر شراب می‌باشد.

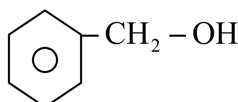
فورمول عمومی الکول‌ها $R-OH$ بوده که R می‌تواند بقیهٔ الکایل دارای زنجیر نارمل و یا منشعب، الکینیل، الکاینیل (دارای رابطهٔ دو گانه ویا سه گانه)، حلقهٔ اروماتیک وغیره باشد؛ بطور مثال:



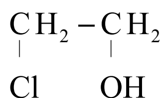
Ethyle alcohol　　2- Mehyle-2-Propanol　　Allyl alcohol



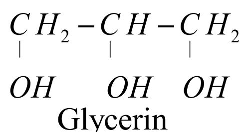
Cyclo hexanol



Benzyl alcohol



Ethylene chloro hydrin

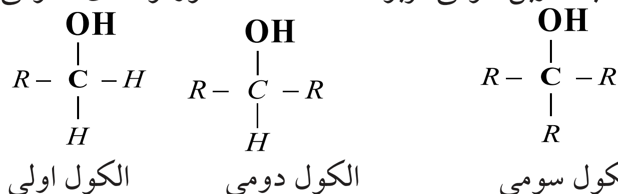


Glycerin

اگر گروپ وظیفوی $(-OH)$ به گونهٔ مستقیم با حلقهٔ اروماتیک وصل گردیده باشد، این الکول به نام فینول یاد می‌شود که در مبحث جداگانه مورد بحث قرار می گیرد.

۸–۱–۱: نامگذاری الکول‌ها (Namen clature of alcohol)

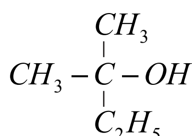
الکول هارا برحسب تعداد اتوم‌های کاربن متوصل شده به گروپ کاربینول ($-\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$)؛ یعنی به کاربن دارنده گروپ‌هایدروکسِل به سه دسته تقسیم کرده اند که عبارت از الکول اولی (Primary alcohol)(گروپ $OH-$ به کاربن اولی رابطه دارد)، الکول دومی (Secondary alcohol)(گروپ هایدروکسیل به کاربن دومی مربوط است) والکول سومی (Tetiaryalcohol)(گروپ هایدروکسیل $OH-$ به کاربن سومی مربوط است) اند که فورمول‌های عمومی آن‌ها قرار ذیل است:

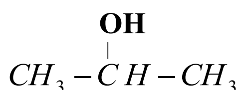


الکول اولی　　الکول دومی　　الکول سومی

در فورمول‌های فوق R بقیه‌های مختلف عضوی را افاده نموده؛ یعنی می‌تواند الیفاتیک $(-CH_3)$ ویا اروماتیک $(-C_6H_5)$ وغیره باشد. ایتایل الکول (ایتانول) و بنزایل الکول نوع الکول اولی بوده؛ اما ایزو پروپایل الکول نوع الکول دومی است:







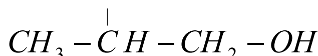
الکول اولی   الکول اولی   الکول دومی

نام گذاری عمومی الکول‌ها به دو سیستم صورت می گیرد، یکی آن سیستم نام گذاری معمولی رادیکالی (Common names) است، الکول‌های سادهٔ که سابق شناخته شده اند، به این طریقه نام گذاری می گردند؛ بطور مثال:



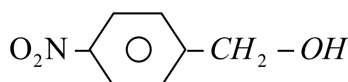


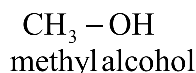


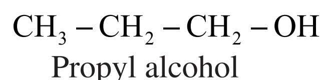


ethyl alcohol   *OH*

isopropyl alcohol   *iso butyl alcohol*

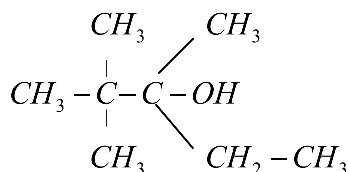






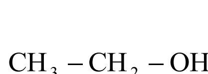
p – nitrobenzyl alcohol

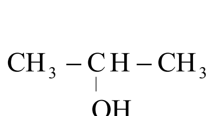
قابل یادآوری است که این نوع نام گذاری محدود بوده، برای زنجیرهای طویل و منشعب قابل تطبق نمی باشد؛ بطور مثال:

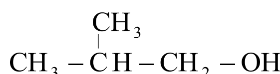


2,2,3 – *trimethyl pen* tan *ol*

به همین ترتیب در نام گذاری الکول‌ها نوعیت الکول‌ها(اولی، دومی وسومی) نیز مشخص می گردد؛ بطور مثال: ایزوپروپایل الکول یک الکولی دومی بوده و ایزوبیوتایل الکول یک الکول اولی است؛ پس نامگذاری اینها به شکل ذیل نیز صورت می گیرد:







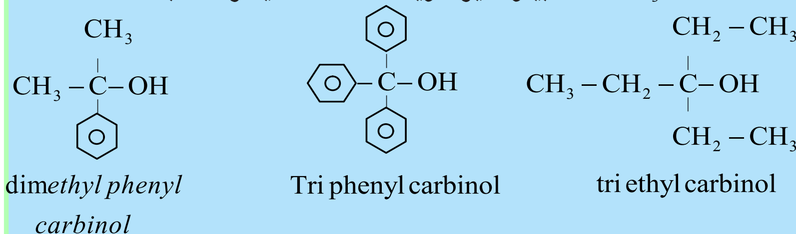
Primary Ethyl alcohol   Isopropy alcohol   Primary Methylpropyl alcohol



مشق وتمرین کنید

الکول دارای فورمول جمعی $C_7H_{15}OH$ را در نظر داشته، هشت فورمول مختلف ساختمانی را به آن تحریرداربد که درآن انواع الکول اولی، دومی و سومی مشخص گردد.

زیادتر بدانید: بعضی اوقات الکول‌ها را به اساس گروپ $(-\underset{|}{\overset{|}{C}}-OH)$ Carbinol شان نام گذاری می‌نمایند که آن را سیستم کاربینول گویند. در این طریقه الکول‌ها طوری تصور می‌گردند که از کاربینول به دست آمده باشند؛ لذا CH_3-OH را کاربینول نیز گویند. مثال‌های دیگر آن عبارت اند از:



dimethyl phenyl carbinol — Tri phenyl carbinol — tri ethyl carbinol

نام گذاری سیستماتیک الکول‌ها به اساس *IUPAC* طوری عملی می‌گردد که حرف e پسوندهای هایدروکاربن‌های مربوطه به (ol) تعویض و درنتیجه نام الکول مطلوب حاصل می‌گردد.

از طرف د یگر برای رفع اشتباهات در نامگذاری کاربن‌های هایدرو کاربن‌ها را نمبرگذاری نموده و نمبرگذاری را ازآن انجام زنجیر آغاز می‌نمایند که کاربن گروپ کاربینول کوچکترین نمبر را به خود اختیار نماید؛ به طورمثال:

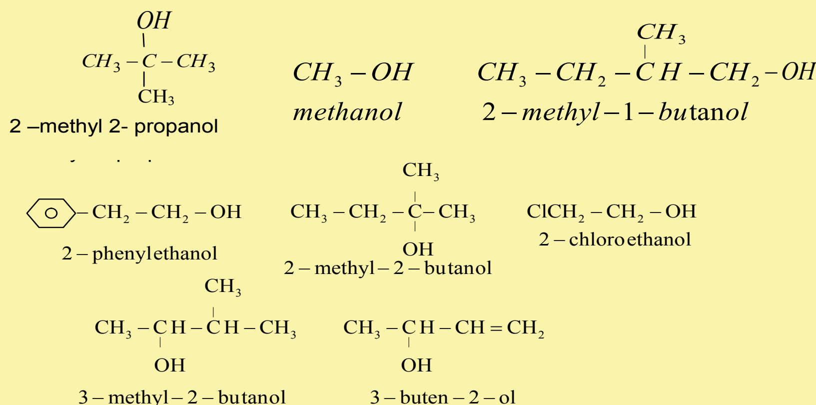


$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-OH$ 1 – propanol

$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H_3$ 2 – propanol

مثال: الکول‌های ذیل را به اساس آیوپک نام گذاری می‌نمایند:

حل:

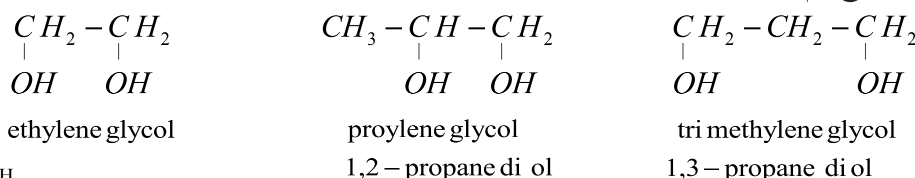


2 –methyl 2- propanol — methanol — 2 – methyl – 1 – butanol

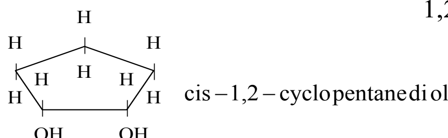
2 – phenylethanol — 2 – methyl – 2 – butanol — 2 – chloroethanol

3 – methyl – 2 – butanol — 3 – buten – 2 – ol

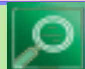
الکول‌های که حاوی دو گروپ $OH-$ اند، به طور معمول به نام گلایکول ها (*Glycols*) یاد می گردند، اینها به هردو نوع نام‌ها (معمولی و آیوپک) نامگذاری می‌شوند:



ethylene glycol — proylene glycol, 1,2 – propane di ol — tri methylene glycol, 1,3 – propane di ol



cis – 1,2 – cyclopentanedi ol



فعالیت

ده ایزومیر اکتانول را نوشته وبه طریقهٔ آیوپک نام گذاری نمایید.

۸ - ۱ - ۲:خواص فزیکی الکول ها

الکول‌ها دارندهٔ گروپ الکایل و هایدروکسیل است که رابطه بین کاربن وآکسیجن در مالیکول این مرکبات قطبی بوده و خواص این مرکبات را تعیین می‌نماید.

الکول‌ها نظر به هایدرو کاربن‌های دارندهٔ عین تعداد اتوم‌های کاربن (ایزولوگ) دارای نقطهٔ غلیان بلند اند؛ زیرا بین مالیکول‌های الکول‌ها رابطهٔ هایدروجنی برقرار بوده، این رابطه سبب تراکم بیشتر مالیکول‌های الکول‌ها می‌گردند.موجودیت رابطهٔ هایدروجنی در بین الکول‌ها و آب نیز موجود است که سبب انحلالیت آن‌ها در آب می‌گردد، آب هم بین مالیکول‌های خویش رابطه هایدروجنی دارد:

شکل (8 - 1)رابطهٔ هایدروجنی بین مالیکول‌های آب و الکول:

نقطهٔ غلیان الکول‌های غیر منشعب نسبت به منشعب بلند تر است نقاط غلیان به اساس افزایش تعداد اتوم‌های کاربن و کتلهٔ مالیکولی هم بلند می‌رود.

جدول (8 - 1) خواص فزیکی ونقطهٔ غلیان یکعده الکول‌ها

نام	فورمول	درجهٔ غلیان C°	انحلایت در100g آب در $20C^{\circ}$
Methanol	CH_3OH	65	به هر نسبت منحل
ethanol	CH_3CH_2OH	78,5	به هر نسبت منحل
1-propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	97	به هر نسبت منحل
1-butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117.7	7,9
1- pentanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	137.9	2.7
1-hexanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	155.8	0.59

با افزایش گروپ‌های وظیفوی درجهٔ غلیان الکول‌ها هم بلند می‌رود؛ بطور مثال: ایتلین گلایکول در

$197C^{\circ}$ جوش می‌آید. درمالیکول‌های این مرکب تعداد روابط هایدروجنی زیاد می‌باشد، به این لحاظ انحلالیت آن در آب هم زیاد است.ایتلین گلایکول به حیث مادهٔ ضد یخ در موترها استعمال می گردد.
نقطه غلیان الکول‌ها در مقایسه با الکان‌های مربوطهٔ شان درگراف شکل ذیل ارائه گردیده است:

درجه حرارت $(^{\circ}C)$

الکول ها

الکان‌های نارمل

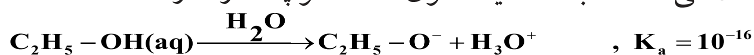
کتله مالیکول $(g.mol^{-1})$



شکل(8 - 2) گراف نقطه غلیان الکول‌ها درمقایسه به الکان‌ها

۸ - ۱ – ۳ : خواص و فعالیت‌های کیمیاوی الکول‌ها

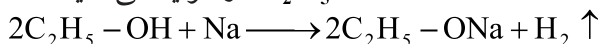
الکول‌ها با داشتن کتله مالیکولی کوچک درحالت عادی مایع بوده و فشار بخار آن‌ها به مراتب پایان تر از الکان‌های ایزولوک شان می‌باشد؛ زیرا بین مالیکول‌های آن‌ها رابطهٔ هایدروجنی برقرارگردیده و رابطهٔ هایدروجنی انحلالیت آن‌ها را در آب زیاد ساخته است که درحالت محلول فشار بخار آن نیز پائین تر است.
الکول‌ها مرکبات دوخاصیته (Amphotric) بوده، هم خاصیت تیزابی وهم خاصیت القلی را ازخود نشان می‌دهند، ثابت تفکیک فوق العاده کوچک را دارا اند:



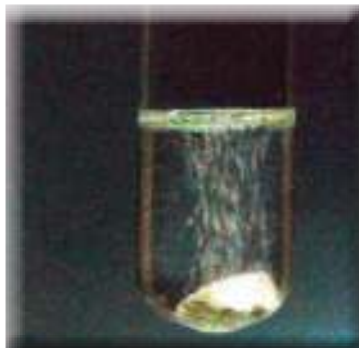
$$C_2H_5-OH(aq)\xrightarrow{H_2O}C_2H_5-O^-+H_3O^+ \quad , \; K_a=10^{-16}$$

تعامل الکول‌ها با فلزات القلی

الکول‌ها با فلزات القلی تعامل نموده الکولیت‌ها را تشکیل می‌دهند؛ به طور مثال:ایتانول با Na تعامل نموده و مرکب Sodium Ethanolate (C_2H_5-ONa) را تولید می‌نماید:



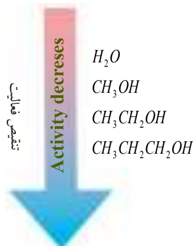
$$2C_2H_5-OH+Na\longrightarrow 2C_2H_5-ONa+H_2\uparrow$$



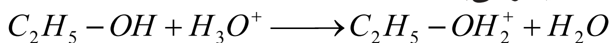
شکل (8 - 3) تعامل ایتایل الکول با سودیم فلزی

سودیم الکولیت‌ها در محلول‌های آبی خاصیت القلی قوی را از خود نشان داده که ضعیف بودن اسید مزدوج خودرا توضیح می‌نمایند.

فعالیت کیمیاوی الکول‌ها در تعامل با فلزات القلی با ازدیاد زنجیر کاربنی شان کم شده که تنقیص فعالیت شان را سلسلهٔ ذیل نشان می‌دهد:

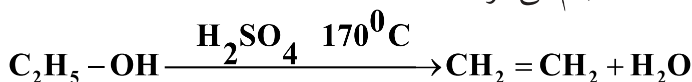


الکول‌ها می‌توانند خاصیت قلوی را نیز از خود تبارزدهند؛ زیرا جوره الکترون‌های آزاد اتوم آکسیجن گروپ $-\mathbf{OH}$ قادر به جذب پروتون تیزاب‌های د یگر می‌باشد:



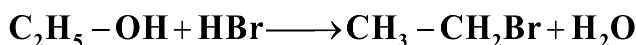
$$C_2H_5-OH+H_3O^+ \longrightarrow C_2H_5-OH_2^+ + H_2O$$

$\mathbf{C_2H_5-OH_2}^+$ اسید مزدوج الکول بوده ومثالی از ایون اکسونیم است، فورمول عمومی آنها $\mathbf{R-OH_2}^+$ می‌باشد. تشکیل $\mathbf{R-OH_2}^+$ اولین مرحله تعامل متعدد بوده که الکول‌ها در موجودیت کتلست اسیدی انجام می‌دهد؛ به طورمثال: کشیدن آب از الکول در محیط اسیدی $\mathbf{(H_2SO_4)}$ توسط ایون اکسونیم (Oxonium) انجام می‌گردد:



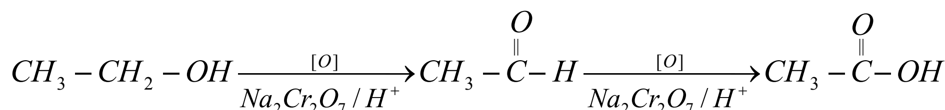
$$\mathbf{C_2H_5-OH \xrightarrow{H_2SO_4\ \ 170^0C} CH_2=CH_2+H_2O}$$

به این ترتیب دی هایدریشن (De hydration) ایتایل الکول امکان تبادله انرژی نباتی را با هایدرو کاربن‌ها میسر می‌سازد؛ زیرا تخمر محصولات زراعتی از قبیل غله جات، نیشکر، خرما، انگور وغیره منجر به تشکیل الکول‌ها شده و از Dehydration الکول‌ها، ایتلین و بعد از آن پولی ایتلین‌ها حاصل می‌گردند. الکول‌ها با هایدروهلایدها و هلایدها تعامل نموده، الکایل هلایدها را تشکیل می‌دهند:



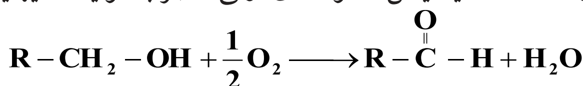
$$\mathbf{C_2H_5-OH+HBr \longrightarrow CH_3-CH_2Br+H_2O}$$

درنتیجهٔ عملیهٔ اکسیدیشن الکول‌ها، الدیهایدها وتیزاب‌ها تشکیل می‌گردند:

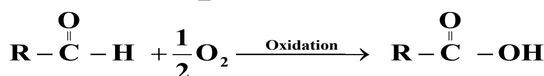


$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[Na_2Cr_2O_7/H^+]{[O]} CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[Na_2Cr_2O_7/H^+]{[O]} CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH$$

ایتایل الکول در ظرف باز، بعد از مدتی با اکسیجن هوا تعامل نموده، الدیهایدها را تشکیل می‌دهد و بوی معطر را دارا می‌باشد که با بوی الکول فرق دارد و بالآخره در اثر اکسید یشن قوی به اسید عضوی مبدل می‌گردد که بوی تیز را دارا است. اکسید یشن الکول‌های اولی منجر به تولید الدیهایدها و اسیدها می‌گردد:



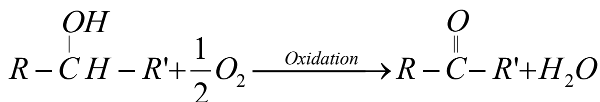
$$\mathbf{R-CH_2-OH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+H_2O}$$



$$\mathbf{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Oxidation} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH}$$

الدیهاید　　　　　　　　　　تیزاب

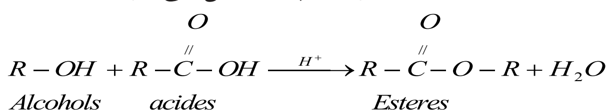
اگر الکول‌های دومی Oxidation گردند، کیتون‌های مربوط آن‌ها حاصل می گردد:



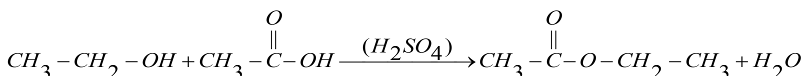
$$R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-R'+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{Oxidation}R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R'+H_2O$$

تعامل ساختن ایستر (Esterification)

تعامل الکول وتیزابها را به نام تعامل ایستریفیکیشن یاد می کنند. این تعامل در موجودیت تیزاب به حیث کتلست صورت می گیرد که در نتیجۀ آن ایستر و آب تشکیل می گردد:

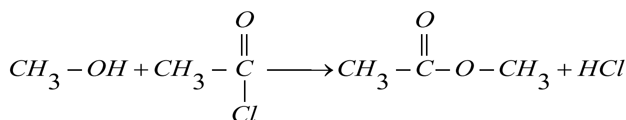


$$\underset{Alcohols}{R-OH}+\underset{acides}{R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH}\xrightarrow{H^+}\underset{Esteres}{R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-O-R}+H_2O$$



$$CH_3-CH_2-OH+CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH\xrightarrow{(H_2SO_4)}CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-CH_2-CH_3+H_2O$$

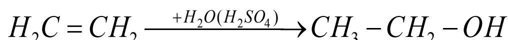
اسایل کلورایدها هم با الکول تعامل نموده، محصول آن نیز ایسترها می‌باشند:



$$CH_3-OH+CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{O}{\overset{||}{C}}}}\longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-CH_3+HCl$$

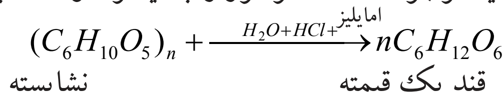
۸ - ۱ - ۴: استحصال الکول ها

طریقه‌های اقتصادی استحصال الکول‌ها عبارت از هایدریشن الکین‌ها و تخمر قندها می‌باشند:



$$H_2C=CH_2\xrightarrow{+H_2O(H_2SO_4)}CH_3-CH_2-OH$$

غرض استحصال الکول‌ها به طریقۀ تخمر، در صورتیکه مادۀ اولیه نشایسته باشد ازانزایم امایلیز (Amylose) که در آب جو (malt) موجود است، استفاده بعمل می‌آید، این انزایم نشایسته را به قندهای ساده (گلوکوز) تبدیل می‌نماید.در تخمر قند لبلبو یا نیشکر که حاوی سکروز و مالتوز بوده است، از انزایم انورتیز (Invertase) که در خمیر مایه (yeast) موجود است، استفاده به عمل می‌آید، این انزایم عصاره‌های لبلبو، نیشکر و میوه‌های دیگر را به گلوکوز و فرکتوز تبدیل می‌نماید.
انزایم زایمیز (Zymase) که درخمیر مایه موجود است، گلوکوز را به ایتانول و CO_2 تبدیل می‌نماید:



$$\underset{\text{نشایسته}}{(C_6H_{10}O_5)_n}+\xrightarrow[]{H_2O+HCl+\text{امایلیز}}\underset{\text{قند یک قیمته}}{nC_6H_{12}O_6}$$

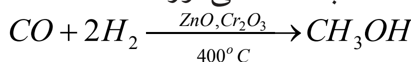
جدا کردن ایتانول از آب توسط تقطیر تدریجی صورت می گیرد؛ طوری‌که ایتایل الکول در 78^oC و آب در 100^oC به جوش می‌آیند.

طریقۀ صنعتی و مصنوعی استحصال الکول

1 – از پترولیم می‌توان الکول‌ها را به دست آورد؛ به طورمثال: درامریکا سالانه $7.10^8 Lb$ ایتانول و $10^9 Lb$ ایزوپروپایل الکول را از پترولیم به دست می‌آورند که این نوع الکول‌ها برای مشروبات

الکولی استعمال نمی گردند.

میتانول را تا سال 1920 از چوب خشک به دست می‌آوردند، در حال حاضر در امریکا ده میلیون پوند میتانول را از تعامل (CO) و H_2 (ارجاع CO) به دست می آورند:

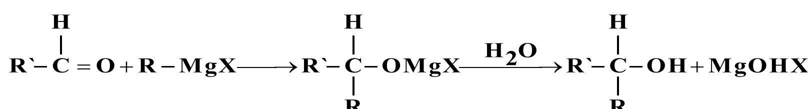


$$CO + 2H_2 \xrightarrow[400^o C]{ZnO, Cr_2O_3} CH_3OH$$

از کمیت استحصال شدۀ فوق، نصف مقدار آن را برای استحصال فارم الدیهاید جهت تولید پلاستیک به کار می‌برند.

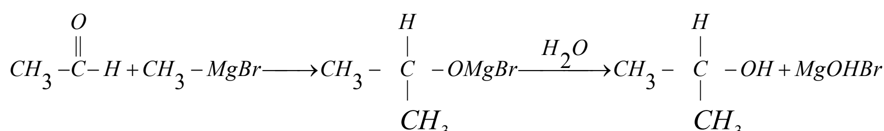
۲– تعامل ترکیبی معرف گرینارد

الف– تعامل معرف گرینارد با الدیهاید ها:



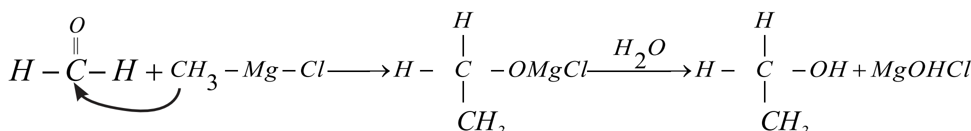
$$R'-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + R-MgX \longrightarrow R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OMgX \xrightarrow{H_2O} R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OH + MgOHX$$

الدیهاید   معرف گرینارد   الکول دومی



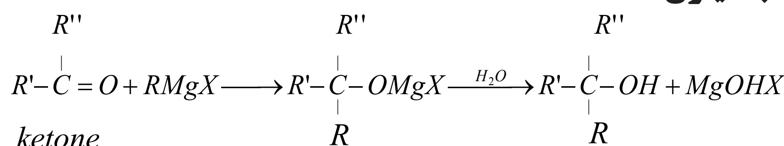
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-MgBr \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OMgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OH + MgOHBr$$

2 – Propanol



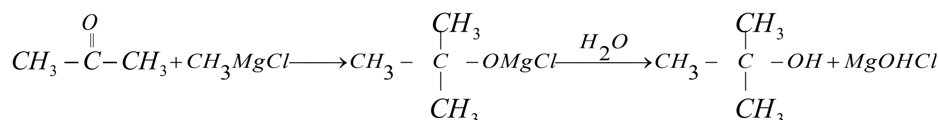
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-Mg-Cl \longrightarrow H-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OMgCl \xrightarrow{H_2O} H-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OH + MgOHCl$$

ب– تعامل معرف گرینارد با کیتون ها



$$R'-\overset{R''}{\overset{|}{C}}=O + RMgX \longrightarrow R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-OMgX \xrightarrow{H_2O} R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}}}-OH + MgOHX$$

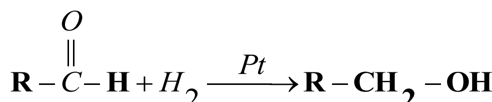
ketone



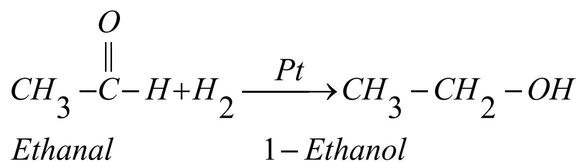
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3MgCl \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OMgCl \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH + MgOHCl$$

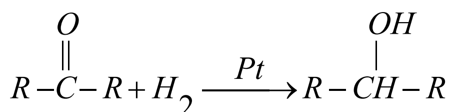
۳– ارجاع الدیهایدها، کیتون‌ها و تیزاب‌های عضوی

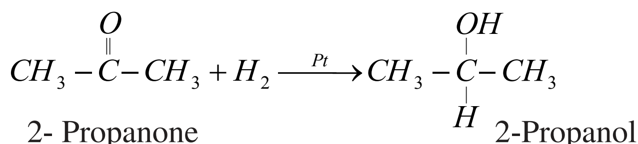
الدیهایدها، کیتون‌ها و تیزاب‌های عضوی در موجودیت عامل ارجاع، ارجاع گردیده که از ارجاع الدیهایدها و تیزاب‌ها، الکول اولی و از ارجاع کیتون‌ها الکول‌های دومی حاصل می گردد. ارجاع الدیهایدها، تیزاب‌ها و کیتون‌ها توسط هایدروجن در موجودیت پلاتین صورت گرفته، الکول‌ها حاصل می گردد:

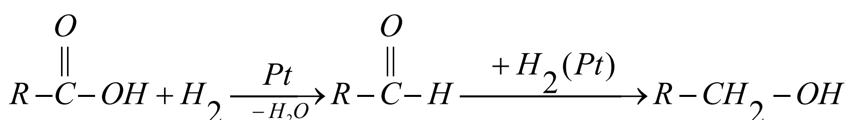


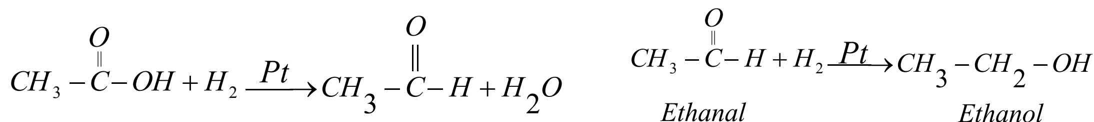
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} R-CH_2-OH$$









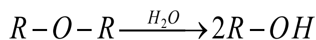


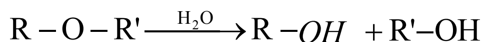
بیشتر بدانید: ایسترها نیز ارجاع شده که در نتیجه دو مالیکول الکول حاصل می‌گردد؛ بطور مثال: دای میتایل ایستر ارجاع و در نتیجه یک مالیکول میتایل الکول و یک مالیکول ایتایل الکول حاصل می‌شوند:



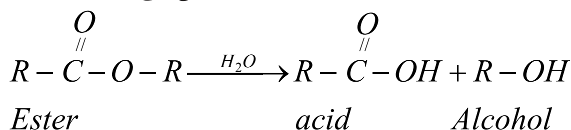
۴– استحصال الکول‌ها از هایدرولیز ایترها و ایسترها

از هایدرولیز ایترهای متناظر دو مالیکول یکنوع الکول و از هایدرولیز ایتر غیر متناظر دو مالیکول الکول مختلف حاصل می‌گردد:





از هایدرولیز یک مالیکول ایسترها یک مالیکول الکول و یک مالیکول اسید عضوی حاصل می‌گردد:



5 - الکایل هلایدها هایدرولیز شده و در نتیجه الکول‌ها و هایدروجن هلایدها تشکیل می‌گردد:

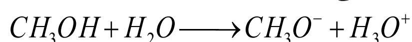


Alkyl halides alcohol hydrogen halides

۸– ۱ –۵: میتانول یا میتایل الکول (CH_3OH):
میتایل الکول مایع بی رنگ بوده و به خوبی مشتعل شده و دارای بوی مخصوص وذایقهٔ ایتایل الکول را داشته وزهری است. خوردن کم آن سبب کوری و مقدار زیاد آن سبب مرگ می گردد. تنفس بخارات آن به طور دوامدار و تماس آن با جلد بدن به طور دوامدار انسان راهلاک می‌نماید. بایداز نوشیدن آن جلو گیری گردد. میتانول به حرارت $-97^{\circ}C$ منجمد گردیده که در موتورها به حیث مادهٔ ضد یخ به کار می‌رود. میتایل الکول به حرارت $64.7^{\circ}C$ غلیان نموده و در آب به هر نسبت حل می گردد، محلل خوب مواد عضوی و شحمیات است. به پیمانهٔ زیاد برای تولید فارم الدیهاید به مصرف می‌رسد که فارم الدیهاید را برای صنایع تولید پلاستیک‌ها، رنگ‌ها و محلل‌ها مصرف می‌نماید.

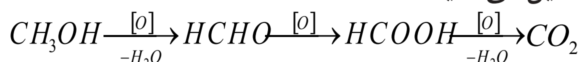
خواص کیمیاوی میتانول

خواص تیزابی میتایل الکول نظر به الکول‌های دیگر یک قیمته بیشتر می‌باشد:



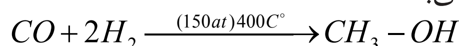
$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CH_3O^- + H_3O^+$$

به شعلهٔ آبی سوخته و به آسانی اکسیدیشن می گردد که در مرحلهٔاول فارم الدیهاید درمرحلهٔ دوم تیزاب مورچه و در مرحلهٔ سوم CO_2 و آب را تشکیل می‌نماید:



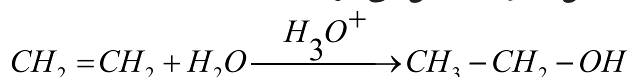
$$CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} HCHO \xrightarrow{[O]} HCOOH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} CO_2$$

استحصال میتایل الکول: ساده‌ترین الکول‌ها میتایل الکول بوده که به نام الکول چوب نیز یاد می گردد. از تقطیر چوب در حرارت بلند و غیاب هوا میتایل الکول را بدست می آورند، لذا به نام الکول چوب یاد می گردد. چوب یا سلولوز را به مرکبات ساده ازقبیل: اسیتون، تیزاب سرکه و میتایل الکول تبدیل می‌نماید. تا سال 1925 از این طریقه استفاده می گردید؛ مگر طریقهٔ ارزانتر دیگر توسط جرمن‌ها در 1920 بوجود آمد. امروز طریقهٔ جرمن‌ها مورد استفاده قرار می گیرد، این طریقه عبارت از تعامل CO و H_2 تحت فشار زیاد، حرارت و موجودیت کتلست‌ها می‌باشد:



$$CO + 2H_2 \xrightarrow{(150at)400C^{\circ}} CH_3 - OH$$

اگر ایتلین درمحیط تیزابی هایدریشن گردد، ایتایل الکول حاصل می گردد:



$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} CH_3 - CH_2 - OH$$

۸– ۱ –۶: ایتانول یا ایتایل الکول ($CH_3 - CH_2OH$)

ایتانول خالص بی رنگ و دارای بوی خاص خود است. درجهٔ ذوبان آن $-114^{\circ}C$، درجهٔ غلیان و کثافت آن $0.789 g/mL$ است، در آب به هر نسبت حل می گردد.

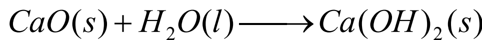


شکل (8 - 4) مودل ایتانول

خواص ایتایل الکول

ایتانول که در لابراتوار به حیث محلل استعمال می گردد، 95% الکول و 5% آب می‌باشد، این مخلوط را به نام الکول معمولی یاد می کندکه به $78.15\overset{\circ}{C}$ درجهٔ حرارت به غلیان می آید.

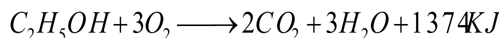
الکول 100%(الکول مطلق) را از الکول معمولی با علاوه کردن چونه در آن که آب به شکل $Ca(OH)_2$ ته‌نشین می گردد، تهیه می‌نمایند.



$$CaO(s)+H_2O(l)\longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

روش دیگری تصفیهٔ ایتانول خالص (الکول مطلق) علاوه کردن بنزین در مخلوط 95% الکول و آب می‌باشد. بنزین دو نوع ایزومیر مختلف را با آب و الکول می‌سازد تا ایتانول در $69.9\overset{\circ}{C}$ به غلیان بیاید و از آب به طور کامل جدا گردد.

ایتایل الکول محلل خوب عضوی بوده، لذا برای تهیهٔ تینچر آیودین، رنگ‌ها، عطریات و خوشبو ساختن مواد آرایش استعمال می گردد. به همین ترتیب در تهیهٔ کلونیا، سپری (Spray) و نوشیدنی‌ها استعمال می‌شود. در نتیجهٔ سوختن ایتایل الکول انرژی زیاد تولید می گردد:



$$C_2H_5OH+3O_2\longrightarrow 2CO_2+3H_2O+1374KJ$$



شکل (8 - 5) استعمال ایتایل الکول غرض استحصال انرژی وحرارت

سوختن خوب آن باعث گردیده تا مواد سوخت داخلی انجن‌ها را تشکیل دهد. ایتایل الکول به حیث مادهٔ ضد یخ به کار رفته و محلول 70−85% آن به حیث مادهٔ ضد عفونی استعمال می‌شود. این مرکب خاصیت تخریبی ارگانیزم‌های پروتینی را دارا بوده و برای از بین بردن بکتریا، فنجی‌ها و تعداد زیادی ازوایروس‌ها و سپورهای بکتریا استعمال می گردد.

ایتایل الکول وقتی‌که از طریق نوشابه‌های الکولی داخل بدن انسان گردد، تأثیرات منفی را در بدن به جا می گذارد؛ طوری که مالیکول‌های آب‌مغز را جذب نموده و موقعیت آب را د ر مغز تغییر می‌دهد. این عملیه سبب تغییرات در سیستم عصبی می گردد.

استحصال ایتانول

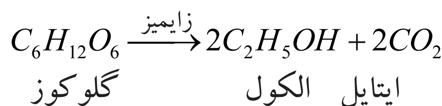
1 -ایتایل الکول به پیمانهٔ زیاد از تخمر بوره حاصل می گردد.دو منبع مهم استحصال ایتایل الکول قرار ذیل است:

الف– ازنباتات دارای نشایسته؛ به طور مثال: گندم، جواری، کچالو، جودر و غیره می توان ایتایل الکول را به دست آورد.

ب– ازنباتات دارندهٔ قند؛ مانند چغندر (لبلبو)، نیشکر و میوه‌ها می توان ایتایل الکول را به دست آورد.

در دروس گذشته در مورد استحصال الکول‌ها معلومات مفصل ارائه گردیده که می توان به اساس آن‌ها

ایتایل الکول را نیز به دست آورد، در این جا دو معادلهٔ تعامل کیمیاوی استحصال آن را که به اساس تخمر بوره و گلوکوز به دست می آید، تحریر می‌نماییم:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{مالتیز}} \underset{\text{گلوکوز}}{2C_6H_{12}O_6}$$

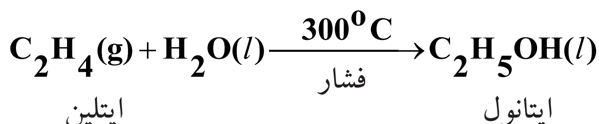
$$\underset{\text{گلوکوز}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{زایمیز}} \underset{\text{ایتایل الکول}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$





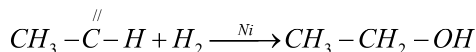
شکل (8 - 6) تخمر بوره و استحصال ایتایل الکول، شکل (8 - 7) دستگاه تخمر گلوکوز و استحصال ایتایل الکول

2 – در صنعت ایتانول را از هایدریشن ایتلین در موجودیت کتلست H_3PO_4 و حرارت بدست می‌آورند. این طریقه نظر به تخمر ارزانتر می‌باشد:



$$\underset{\text{ایتلین}}{C_2H_4(g)} + H_2O(l) \xrightarrow[\text{فشار}]{300^0C} \underset{\text{ایتانول}}{C_2H_5OH(l)}$$

3 – اسیت الدیهاید در موجودیت کتلست (Ni) ارجاع گردیده، ایتانول حاصل می گردد:



$$CH_3 - \overset{\overset{O}{//}}{C} - H + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3 - CH_2 - OH$$

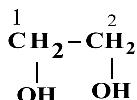
۸– ۱ - ۶: الکول‌های چندین قیمته

اگر درترکیب مالیکولی الکول‌ها یک گروپ‌هایدروکسیل موجود باشد، این نوع الکول را به نام الکول یک قیمته یاد می‌نمایند و درصورتی‌که در ترکیب مالیکولی الکول‌ها چندین گروپ‌هایدروکسیل موجود باشد، این نوع الکول‌ها را به نام الکول چندین قیمته یاد می کنند.

گلایکول Glycol

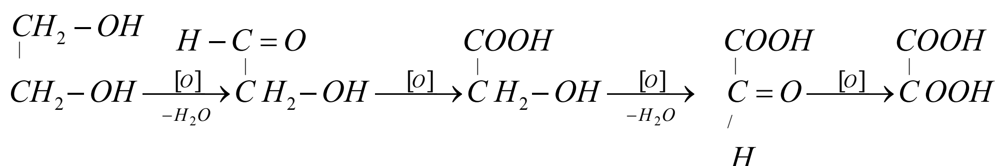
الکول‌های دارای دو گروپ $(-OH)$ به نام گلایکول‌ها یاد می‌شوند، مثال عمدهٔ آن ایتلین گلایکول (CH_2OHCH_2OH) است. نام آیوپک ایتلین گلایکول، 1 - 2 - ایتان دایول می‌باشد.

ایتلین گلایکول: مالیکول ایتلین گلایکول که نام سیستماتیک آن 1,2-Ethane di ol است، نوع الکول دوقیمته بوده و فورمول مشرح آن قرار ذیل است:



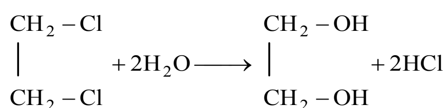
$$\underset{OH}{\overset{1}{C}H_2} - \underset{OH}{\overset{2}{C}H_2}$$

ایتلین گلایکول مایع است بی رنگ، بی بو و شربت مانند، با آب به هر نسبت مخلوط شده می‌تواند. با داشتن نقطهٔ پایین انجماد $(-155^{\circ}C)$ به حیث ضد یخ (انتی فریز) در موترها به کار رفته و چون درجهٔ غلیان آن $(-197C)$ است، لذا در تابستان نیز در آب موترها علاوه می گردد. در بریک موترها به حیث مایع هایدرولیک، در رنگ‌ها، تیل‌ها و محلل رنگ‌های قلم بکار می‌رود.
ایتلین گلایکول الکول اولی دو قیمته بوده از اکسیدیشن آن اگزالیک اسید بدست می آید.



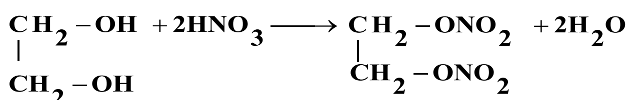
$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{[O]} \begin{matrix} H-C=O \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \xrightarrow{[O]} \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{[O]} \begin{matrix} COOH \\ | \\ C=O \\ / \\ H \end{matrix} \xrightarrow{[O]} \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

از تعامل ایتلین دای کلوراید (1 - 2 - دای کلوروایتان) با آب ایتلین گلایکول استحصال می گردد:



$$\begin{matrix} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-Cl \end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 2HCl$$

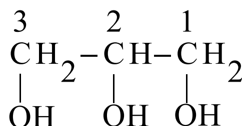
ایتلین گلایکول دو گروپ $-OH$ را در ترکیب مالیکولی خود دارا می‌باشد و از آن به حیث مادهٔ ضد یخ در موتورها استفاده به عمل می‌آورند و هم برای تهیهٔ الیاف مصنوعی از آن استفاده می‌نمایند. دلیل عمل کرد خوب گلایکول به حیث ماده ضد یخ به خاطر انحلالیت خوب آن در آب بوده و نسبت موجودیت دو گروپ $-OH$، رابطهٔ هایدروجنی را با مالیکول‌های آب برقرار نموده است، همچنان با نایتریک اسید (HNO_3) تعامل نموده، مادهٔ انفجاری را به نام نایترو گلایکول تشکیل می‌دهد:



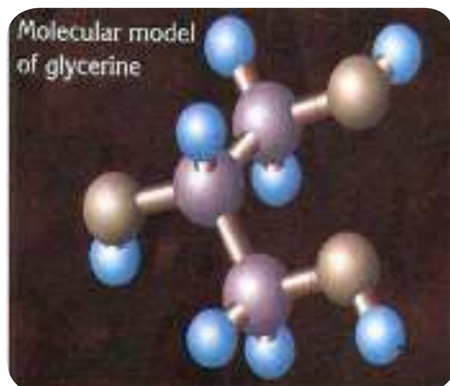
$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 2HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-ONO_2 \\ | \\ CH_2-ONO_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

گلیسرین

گلیسرین الکول سه قیمته و دارای سه گروپ $-OH$ بوده که فورمول آن قرارذیل است:

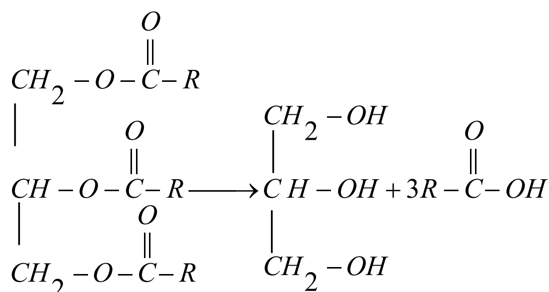


$$\begin{matrix} \overset{3}{CH_2} & - & \overset{2}{CH} & - & \overset{1}{CH_2} \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{matrix}$$



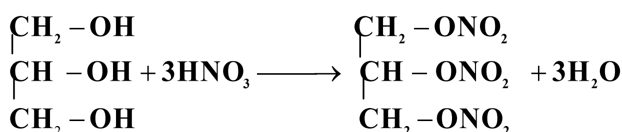
شکل (8 – 5) مودل گلیسرین

نام سیستماتیک آن 1,2,3-Propantriol است، این مرکب درشرایط عادی مایع بوده و چسپنده می‌باشد که در آب به خوبی حل گردیده وبه حیث ماده نرم کنندهٔ آب به مصرف می‌رسد. در $18^{o}C$ منجمد و در $290^{o}C$ به غلیان می‌آید کثافت آن $1{,}261 g/mL$ بوده. با آب مثل میتانول و ایتانول مخلوط می گردد. مایعی است شربت مانند و بدون زهر قابلیت جذب خوب را دارا می‌باشد.
گلیسرین محصول فرعی هایدرولیز شحمیات حیوانی و روغن‌های نباتی می‌باشد.



$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

در نتیجهٔ تعامل گلیسرین با نایتریک اسید(ایستر یفیکیشن)، ایستر غیر عضوی به نام ترای نایتروگلیسرین (گلیسرایل ترای نایتریت غیر عضوی) حاصل می گردد:



$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ CH-OH \\ CH_2-OH \end{array} + 3HNO_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-ONO_2 \\ CH-ONO_2 \\ CH_2-ONO_2 \end{array} + 3H_2O$$

نایتروگلیسرین مادهٔ فوق العاده انفجاری بوده و نا پایدارمی‌باشد که در سال 1970 کیمیادان دنمارکی بنام نوبل (Noble) آن را با استفاده از بورهٔ اره تاحدی پایدار ساخت و از آن زمان تاحال به نام دینامیت به مصرف می‌رسد. نوبل از این طریق سرمایه زیادی بدست آورد؛ اما موقع که استعمال آن را به حیث افزار جنگی ملاحظه کرد و دید که برای ازبین بردن انسان‌ها به کار برده شد، تمام اندوخته‌های خودرا وقف جایزهٔ نوبل و دادن آن به دانشمندان واقعی و انسان دوست نمود.تعامل فوق اگزوترمیک است و زود آن را سرد می‌سازد، زیرا که در $45^{o}C$ نایتروگلیسرین انفجار می کند. دینامیت از مخلوط نایتروگلیسرین با بورهٔ اره بدست می‌آورد که یک مادهٔ فوق العاده منفجره است، گلیسرین برای جذب رطوبت تنباکو، در صابون حمام و کریم ریش تراشی، کریم‌ها و مواد آرایش و در تولید و تهیه پلاستیک، آب رنگ‌ها، رنگ‌های پرنترها و مطابع، مرهم‌ها، انتی فریز و دینامیت استعمال می گردد.



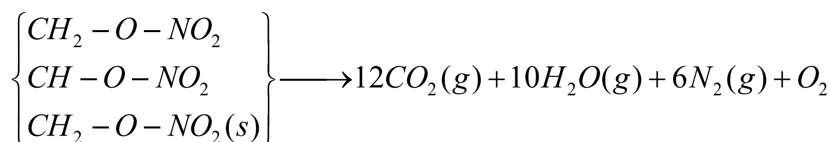
شکل (8 - 6) الف - دینامیت   ب - تعامل گلیسرین با پوتاشیم پرمنگنات



شکل (8 - 7) خرس قطبی

حیوانات قطبی از جمله خرس قطبی در بدن خویش قدرت تولید ساربیتول(Sorbitol) و گلیسرول (glycerol) را دارابوده که در موقع سردی هوا مقدار آب بدن ایشان کم شده و محلول غلیظ این مرکبات به حرارت‌های پایین منجمد نشده و به حرارت $-87^{\circ}C$ هم زنده گی کرده می‌توانند.
گلیسرین را به طریقهٔ‌های عمومی استحصال الکول‌ها می‌توان استحصال کرد؛ اما غیر اقتصادی تمام می‌شود. اقتصادی‌ترین طرق آن عبارت از هایدرولیز شحمیات و روغن‌های نباتی و تخمر بوده است.

تولید گلیسرین در بدن حشرات خون سرد و حیوانات قطبی سبب می‌شود تامایع داخل بدن آن‌ها الی $-87\mathring{C}$ منجمد نگردد. ترای نایترو گلیسرین یا دینامیت طبق تعامل ذیل سبب انفجار می گردد.



$$\begin{Bmatrix} CH_2-O-NO_2 \\ CH-O-NO_2 \\ CH_2-O-NO_2(s) \end{Bmatrix} \longrightarrow 12CO_2(g)+10H_2O(g)+6N_2(g)+O_2$$

۸ – ۲ : ایترها (Ethers)

اگر فرض نمائیم که الکول‌ها مشتق از مالیکول آب بوده طوری‌که یک اتوم‌هایدروجن آب به بقیه عضوی تعویض و الکول حاصل گردیده است، درصورتی‌که هایدروجن دیگر آن نیز تعویض گردیده باشد. ایتر حاصل می‌شود:



$$H-O-H,\quad CH_3-CH_2-O-H, CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

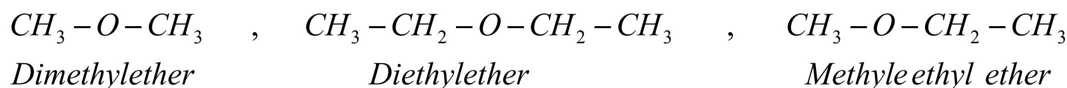
water   *ethanol*   *Diethylether*

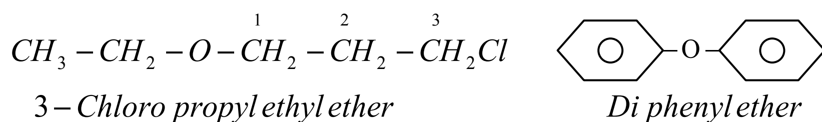
فورمول عمومی $R-O-R$ یا $Ar-O-Ar$ است، اینها مرکباتی اند که دارای واحد $(C-O-C)$ می‌باشند، قیمت‌های R و R و Ar-Ar می‌تواند مشابه یا مخالف باشند.

نامگذاری

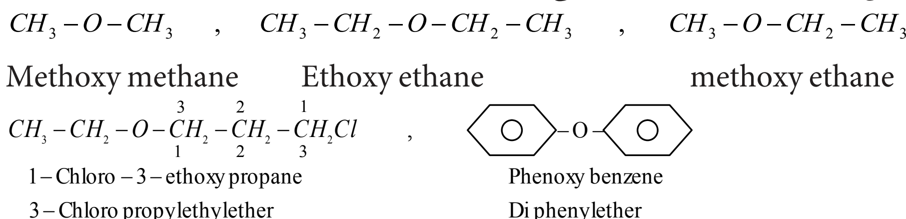
نامگذاری معمولی

چون گروپ وظیفه‌یی ایترها، اتوم آکسیجن $(-O-)$است، در نامگذاری معمولی نامی از آن برده نشده و طوری نامگذاری می‌شوند که در اول نام بقیه‌های عضوی مرتبط به گروپ ایتر $(-O-)$به اساس کوچکی وبزرگی رادیکال ذکر و کلمهٔ ایتر به آن‌ها علاوه می گردد؛ یعنی به اساس گروپ وظیفه‌یی ایتر به نام دای الکایل ایتر نامگذاری می گردند، هرگاه معاوضه‌ها با هم یکسان باشند، پیشوند دای (di)، به نام معاوضه‌ها علاوه می گردد؛ به طورمثال:





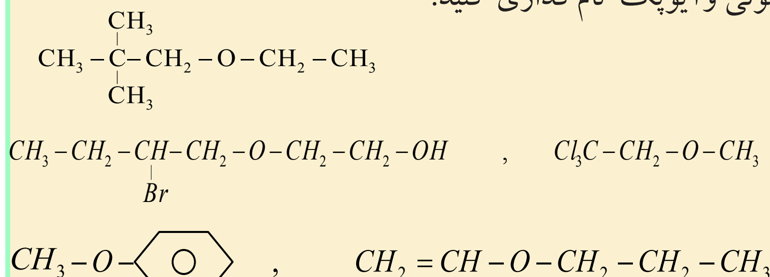
ایترها را به اساس نامگذاری آیوپک (IUPAC)بنام الکا اوکسی (معاوضۀ کوچک) یاد می کنند و طوری نام گذاری می‌شوند که بقیه کوچک را Alkoxy قبول و بقیۀ دیگر متصل به گروپ $(-O-)$ را الکان، الکین یا الکاین و غیره قبول و نامگذاری می‌نمایند، به طور مثال:





مشق و تمرین

مرکبات ذیل را به اساس معمولی وآیوپک نام‌گذاری کنید:



خواص فزیکی ایتر ها

ایترها کمتر در آب حل می گردند، نقاط غلیان ایترها با نسبت قطبیت بسیار کم شان از الکول ایزومیرها و ایزلوگ الکانها آن‌ها کمتر اند؛ به طور مثال:

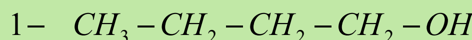
نام فورمول	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$ Di ethyl ether	$CH_3(CH_2)_3CH_3$ Pentane	$CH_3(CH_2)_3-OH$ 1 – Butanol
نقطۀ غلیان	$35\overset{\circ}{C}$	$36\overset{\circ}{C}$	$117\overset{\circ}{C}$
انحلالیت در آب	$7.5g/100mL$	غیر منحل	$9g/100mL$

بلند بودن درجۀ غلیان الکولها به اساس موجودیت رابطۀ هایدروجنی است. رابطۀ هایدروجنی در ایترها نظر به آب و الکول ضعیف تر بوده ودر الکانها رابطۀ هایدروجنی موجود نیست.

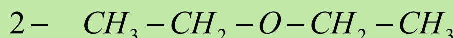


فعالیت

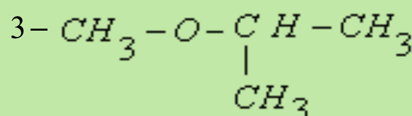
درجهٔ غلیان وانجماد مرکبات ذیل را به اساس تزاید وتنقیص ترتیب کنید و هم فورمول جمعی آن‌ها را ارایه نمایید:



$$1-\quad CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$



$$2-\quad CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

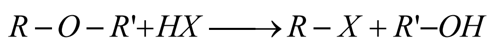


$$3-\quad CH_3-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_3$$

خواص کیمیاوی ایترها

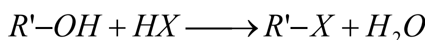
فعالیت کیمیاوی ایترهای ساده نسبت به الکول‌ها کمتراست. رابطهٔ کاربن وآکسیجن در ایترها خیلی مستحکم بوده و قطع آن به مشکل صورت می گیرد.

1 - ایترهای ساده با داشتن خواص ضعیف القلی، توسط اکسیدانت‌ها و تیزاب‌ها پارچه شده رابطهٔ ایتری، آن‌ها قطع می گردد؛ بطور مثال: با تیزاب‌های هلوجنی قرار معادلهٔ ذیل تعامل می‌نماید:



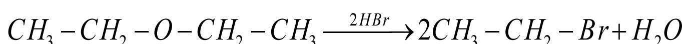
$$R-O-R'+HX\longrightarrow R-X+R'-OH$$

الکول تولید شده به اساس تعامل فوق با HX اضافی تعامل نموده، آب و $R-X$ راتولید می کند:

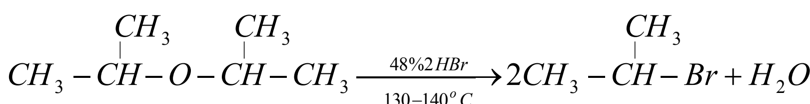


$$R'-OH+HX\longrightarrow R'-X+H_2O$$

در حقیقت محصولات نهایی تعامل ایترها و هایدروهلوجنیدها عبارت ازالکایل هلاید و آب است:

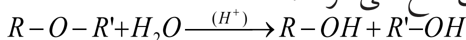


$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3\xrightarrow{2HBr}2CH_3-CH_2-Br+H_2O$$

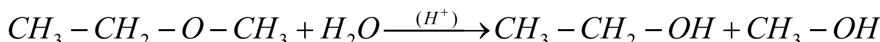


$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-O-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3\xrightarrow[130-140^{o}C]{48\%2HBr}2CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-Br+H_2O$$

2 - ایتر توسط آب درمحیط تیزابی هایدرولیز ورابطهٔ ایتری قطع می گردد:

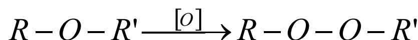


$$R-O-R'+H_2O\xrightarrow{(H^+)}R-OH+R'-OH$$

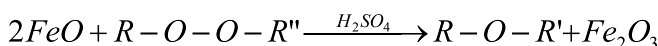


$$CH_3-CH_2-O-CH_3+H_2O\xrightarrow{(H^+)}CH_3-CH_2-OH+CH_3-OH$$

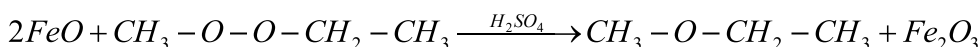
3 - ایترها به آسانی در موجودیت O_2 به پر اکسایدها تبدیل می گردد. پراکساید تولید شده توسط آیون فیرس (Fe^{+2}) در موجودیت تیزاب غلیظ گوگرد دوباره تجزیه شده و به ایتر عادی مبدل می‌شود:



$$R-O-R'\xrightarrow{[O]}R-O-O-R'$$



$$2FeO+R-O-O-R''\xrightarrow{H_2SO_4}R-O-R'+Fe_2O_3$$



$$2FeO+CH_3-O-O-CH_2-CH_3\xrightarrow{H_2SO_4}CH_3-O-CH_2-CH_3+Fe_2O_3$$

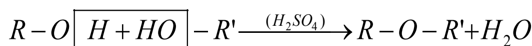


فعالیت

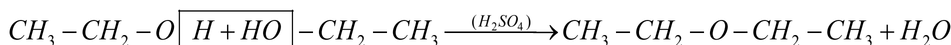
اگر $0.2mol$ دای ایتایل ایتر با مقدارمعین محلول تیزاب غلیظ HBr تعامل نماید، چه مقدار الکول مربوطه ازآن حاصل خواهد شد؟ $(CH_3-CH_2-OH=46g/mol)$

استحصال ایتر ها

1 - طریقهٔ معمولی استحصال ایترها، عبارت از دی هایدریشن دو مالیکول الکول در موجودیت H_2SO_4 (به حیث کتلست) می‌باشد:



$$R-O\boxed{H+HO}-R'\xrightarrow{(H_2SO_4)}R-O-R'+H_2O$$



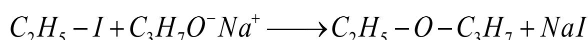
$$CH_3-CH_2-O\boxed{H+HO}-CH_2-CH_3\xrightarrow{(H_2SO_4)}CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3+H_2O$$

۲ – استحصال ایترها به طریقهٔ ویلیم سن

توسط این طریقه می‌توان ایتایل ایترهای متناظر و غیر متناظر را استحصال کرد، در این طریقه الکایل هلایدها را با الکو اکسایدهای فلز (الکولیت‌ها)تعامل داده، ایترحاصل می گردد:



$$R-X+R-O^-Na^+\longrightarrow R-O-R'+NaX$$

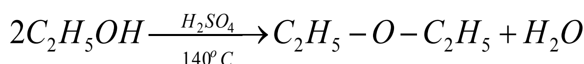


$$C_2H_5-I+C_3H_7O^-Na^+\longrightarrow C_2H_5-O-C_3H_7+NaI$$

دای ایتایل ایتر

دای ایتایل ایترمایع بی رنگ بوده و خاصیت بی هوش کننده را دارا است، مشتعل شونده و دارای بوی مخصوص می‌باشد. ایتر دارای عمل انستیزی بوده و تنفس آن سبب بی هوشی مریضان تحت عمل جراحی می گردد. این مرکب محلل خوب مواد عضوی بوده و مواد عضوی را در خود حل می کند. در تعاملات ورتس و تهیهٔ معرف گرینارد استعمال می گردد.

دای ایتایل ایتر را در لابراتوارها از دی هایدریشن ایتایل الکول در موجودیت آب جذبان بدست می‌آورند:



$$2C_2H_5OH\xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4}C_2H_5-O-C_2H_5+H_2O$$

نوت: دای ایتایل ایتر خاصیت انفجاری قوی را دارا بوده و با هوا تعامل انفلاقی را انجام می‌دهد ، در وقت کار لابراتواری با آن باید احتیاط گردد:



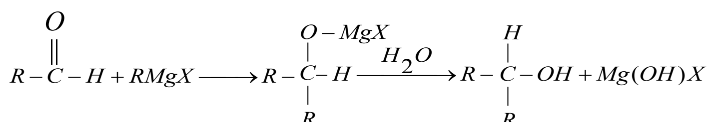
شکل (8 - 8)سوختن ایتر به شکل انفلاقی

دای ایتایل ایتر (Di ethyl ether) را در زمان‌های سابق به حیث ادویه بی هـــوشی استعمال می‌نمودند.
ایترها مواد مفر بوده؛ زیرا در این مرکبات رابطهٔ هایدروجنی موجود نمی‌باشد. فعالیت کیمیاوی ایترها بسیار کم بوده و محلل خوبی برای مرکبات عضوی می‌باشند. ایترها مانند الکول‌ها تعاملات تعویضی را انجام می‌دهند (درصورتیکه کتلست‌ها موجود باشد).



خلاصهٔ فصل هشتم

*هرمرکب عضوی که دارای گروپ وظیفوی $-OH$ درترکیب مالیکولی خود باشد، به نام الکول یاد می‌شوند.
*فورمول عمومی الکول‌ها $R-OH$ بوده که R می‌تواند بقیهٔ الکایل دارای زنجیر نارمل و یا منشعب، الکلینیل، الکاینیل (دارای رابطهٔ دو گانه ویا سه گانه)، حلقهٔ اروماتیک وغیره باشند؛
*معرف گرینارد با الدیهایدها و کیتون‌ها تعامل نموده الکول‌ها را تشکیل می‌نمایند:



*میتایل الکول خالص بی رنگ و دارای بوی خاص خود است. مخلوط آن با آب زهری بوده و تاثیر شدید بالای سیستم عصبی مرکزی دارد.
*اگر درترکیب مالیکولی الکول‌ها یک گروپ‌هایدروکسیل موجود باشد، این نوع الکول را به نام الکول یک قیمته یاد می‌نمایند و درصورتی که در ترکیب مالیکولی الکول‌ها چندین گروپ‌هایدروکسل موجود باشد، این نوع الکول‌ها را به نام الکول چندین قیمته یاد می کنند
* گلیسرین الکول سه قیمته بوده و دارای سه گروپ هایدروکسیل $(-OH)$است که نام سیستماتیک آن $1,2,3-propane\,triol$ است، این مرکب درشرایط عادی مایع بوده و چسپنده می‌باشد که در آب به خوبی حل گردیده وبه حیث ماده نرم کنندهٔ آب به مصرف می‌رسد.
*ایترها دارای فارمول عمومی $R-O-R$ یا $Ar-O-Ar$ اند، اینها مرکباتی اند که دارای واحد $(C-O-C)$ می‌باشند.
*فعالیت کیمیاوی ایترهای ساده نسبت به الکول‌ها کمتراست. رابطهٔ کاربن وآکسیجن در ایترها خیلی مستحکم بوده و قطع آن به مشکل صورت می گیرد
دای ایتایل ایتر (Di ethyl ether) را در زمان‌های سابق به حیث ادویه بی هـــوشی استعمال می‌نمودند.
* ایترها مواد مفر بوده؛ زیرا در این مرکبات رابطهٔ هایدروجنی موجود نمی‌باشد. فعالیت کیمیاوی ایترها بسیار کم بوده و محلل خوبی برای مرکبات عضوی می‌باشند.

تمرین فصل هشتم

سؤالات چهار جوابه

1 - الکول‌ها مشتقات ----هایدروکاربن‌ها اند:

الف- نایتروجنی ب- آکسیجنی ج- سلفر د- فاسفورس

2 - الکول سومی نوع الکولی است که کاربن دارندۀ گروپ OH –به --- ارتباط دارد.

الف- دو اتوم کاربن ب- سه اتوم کاربن ج- یک اتوم کاربن د - با سه گروپ $OH-$

3 - انزایم زایمیز گلوکوز را به ---- و CO_2 تبدیل می‌نماید.

الف- الکول ب- کیتون ج- الدیهاید د- تیزاب

4 - فورمول عمومی معرف گرینارد ----- است.

الف- $R-Mg$ ب - $R-MgX$ ج - $R-Mg(OH)$ د- $R-Mg(OH)2$

5 - تعامل الکول و تیزاب را به نام تعامل --- یاد می کنند.

الف - صابون سازی ب - ایستر یفیکیشن ج - تعامل تجزیوی د - هیچکدام

6 - محصول تعامل الکول‌ها با Na عبارت از `$R-ONa$ و ------- است.

الف- H_2 ب- $NaOH$ ج - الدیهایدها د- کیتون‌ها

7 - محصول اکسیدیشن دومی الکول اولی ----- اند.

الف - الدیهایدها ب- تیزاب‌ها ج - کیتون‌ها د - هیچکدام

8 - الکول‌های دارای دوگروپ هایدروکسیل به نام --- یاد می‌شوند.

الف - الکول دومی ب- دوقیمته ج - گلایکول د- ب و ج هردو

9 - سایکلو بیوتانول دارای فورمول جمعی..... می‌باشد.

الف- $C_6H_{13}OH$ ب- C_5H_9OH ج - $C_4H_{10}OH$ د- C_4H_7OH

10 - $C_6H_{13}OH$ فورمول جمعی....... است.

الف - $Hexanol$ ب- $CycloHexanol$ ج- پنتانول د - $pentanol$

11 - در نامگذاری زنجیر اساسی دارندۀ گروپ کاربینول در الکول‌ها به پسوند........ ختم می گردد.

الف - ol ب- al ج- ane د - $-one$

12 - موجودیت...... در الکول‌ها سبب ازدیاد درجۀ غلیان آن‌ها گردیده است.

الف- قوۀ واندر والس ب- رابطۀ هایدروجنی ج- قوۀ دای پول- دای پول د- همه

13 - از تعامل ایتلین با...... الکول حاصل می‌شود.

الف- القلی‌ها ب - $NaOH$ ج - آب د- تیزاب

14 - فورمول $Isopropyl\ propyl ether$ عبارت است از:

الف- $CH_3-CH_2-O-CH_3$ ب- $CH_3-\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}H-O-CH_2-CH_3$

ج- $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-O-CH_2-CH_2-CH_3$ د- $(CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H\ )_2O$

15 - در تخمر الکولی کدام یکی ازمواد ذیل به الکول تبدیل می گردد؟

الف- نشایسته　　　ب- بوره　　　ج- گلوکوز　　　د- نشایسته و بوره.

16 - از دی هایدریشن دو مالیکول ایتانول کدام یکی از مرکبات ذیل حاصل می گردد؟

الف- الدیهاید　　　ب- کیتون　　　ج- دای ایتایل ایتر　　　د- ایتر

17 - $(R)_2CHOH$ فورمول کدام یکی از مرکبات ذیل است؟

الف- الکول سومی　　　ب- الکول اولی　　　ج- ایتر　　　د- هیچکدام

18 - $(CH_3^-)_2CO$ فورمول کدام مرکب است؟

الف- دای میتایل کیتون　　　ب- الدیهاید　　　ج - اسیتون　　　د- الف و ج هردو

19 - اگر الدیهایدها ارجاع گردند، کدام یکی از مرکبات ذیل حاصل می گردد؟

الف- الکول　　　ب- تیزاب‌ها　　　ج- ایترها　　　د- گلایکول‌ها

سؤالات تشریحی

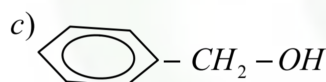
1 - معادلات ذیل را تکمیل وتوزین نمایید:



2 - از 200 گرام کلسیم کارباید 80% خالص چقدر ایتایل الکول حاصل خواهد شد؟ در صورتی که درتعامل مذکور 75% محصول ایتایل الکول باشد. کتلۀ مالیکولی کلسیم کارباید $64g/mol$ و از ایتایل الکول $46g/mol$ است.

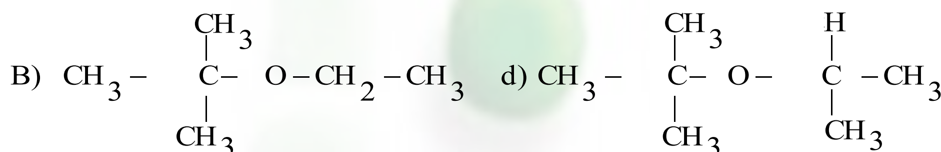
3 - فورمول‌های ایترهای را تحریر دارید که با الکول‌های ذیل ایزومیر بوده باشد:



c)


4 - نام سیستماتیک ومعمولی ایترهای ذیل را تحریر دارید:





5 - $0.2mol$ دای ایتایل ایتر با محلول غلیظ HBr تعامل داده شده است. چند گرام الکول و چند گرام ایتایل بروماید در این تعامل حاصل خواهد شد؟ کتلۀ مالیکولی ایتایل الکول $46g/L$ است.

6 - با استفاده از کتب معتبر ومأخذ، مورد استعمال گلیسرین و ایتلین گلایکول را تحریر دارید که در متن کتاب هذا ذکر نشده باشد.

7 - به مقدار 50 گرام نمونهٔ از ایتایل الکول 92% خالص غرض استحصال ایتلین به کار رفته است، که محصول به دست آمده 80% ایتلین را احتوا می‌نماید:

الف- چقدر از الکین حاصل خواهد شد؟

ب - مقدار ایتر حاصله از همین مقدار الکول چقدر خواهد بود؟

کتلهٔ مالیکولی ایتایل الکول $46g/mol$ واز دای ایتایل ایتر $74g/mol$ است.

8 - محصول و معادلات کیمیاوی ذیل را تکمیل کنید.

الف - اگر میتایل الکول در موجودیت $K_2Cr_2O_7$ در محلول H_2SO_4 اکسیدیشن گردد.

ب - اگر $2-propanol$ در موجودیت $KMnO_4$ در محلول H_2SO_4 اکسیدیشن گردد.

فصل نهم

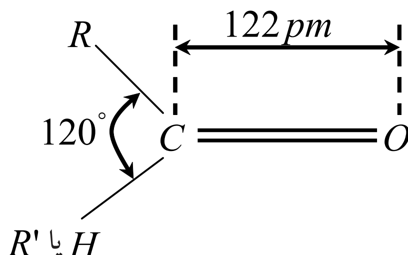
الدیهایدها و کیتون‌ها



مرکبات آکسیجن‌دار هایدرو کاربن‌ها زیاد بوده؛ از این سبب به صنوف مختلف تقسیم شده اند، الدیهایدها و کیتون‌ها نیز مشتقات دیگر آکسیجن‌دار هایدروکاربن‌ها است که در صنعت رول اساسی را دارا اند، این‌ها در ساختن رنگ‌ها، نگهداری اجساد حیوانات و در صنعت رابر، پلاستیک و عطر سازی و غیره مورد استعمال دارند. این مرکبات را در این فصل مطالعه نموده و با مطالعهٔ این فصل خواهید دانست که الدیهایدها و کیتون‌ها چه نوع مرکبات بوده و از کدام منابع بدست می‌آیند؟ دارای کدام خواص بوده ودر کدام عرصه‌ها استعمال می گردند؟

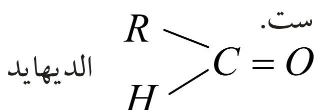
۹: الدیهاید و کیتون (مرکبات گروپ کاربونیل)

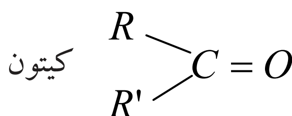
گروپ کاربونیل ($>C=O$) درمرکبات عضوی خاصی موجود بوده که برای همچو مرکبات خواص بخصوص داده است. رابطۀ دوگانه اکسیجن و کاربن در گروپ کاربونیل متشکل از یک رابطه (π)و یک رابطه سیگما (σ)، از تداخل مستقیم و پوشش اوربیتال SP^2 - hybrid اتوم کاربن با SP^2 - hybrid اتوم اکسیجن به میان آمده و رابطه πاز تداخل یک اوربیتال غیر هایبرید شدۀ 2P کاربن و اوربیتال غیر هایبرید شدۀ آکسیجن حاصل گردیده است. در شکل ذیل مشخصات گروپ وظیفه‌یی کاربونیل ارائه گردیده است:



شکل (9 - 1) مشخصات روابط در گروپ کاربونیل

ساختمان مرکبات کاربونیل که عبارت ازالدیهایدها وکیتون‌ها است، باهم مشابه بوده، تنها درتعداد اتوم‌های هایدروجن متوصل به کاربن گروپ کاربونیل از همدیگر تفاوت دارند که فورمول عمومی آن‌ها قرارذیل است.





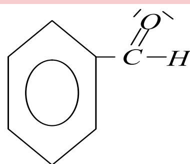
در این فورمول‌ها R و R^- بقیه‌های عضوی بوده و می‌توانند الیفاتیک یا اروماتیک باشند.

۹– ۱: الدیهایدها Aldehydes

الدیهایدها مشتقات اکسیجنی هایدروکاربن‌ها بوده که گروپ وظیفه‌یی کاربونیل ($>C=O$) یک اتوم هایدروجن هایدروکاربن‌ها را تعویضی نموده است. (در فارم الدیهاید هر دو رابطۀ گروپ کاربونیل به طور استثنایی به دو اتوم‌هایدروجن متوصل است)

گروپ وظیفوی در الدیهایدها نیز گروپ کاربونیل بوده که یک الکترون ولانسی آن به هایدروجن والکترون ولانسی دومی آن به بقیه‌های عضوی مرتبط است.بقیه‌های عضوی می‌توانند الیفاتیک ویا اروماتیک باشند؛ به طور مثال: $R-CO-H$ فورمول عمومی الدیهاید هابوده (R عبارت از رادیکل‌های CH_3-, C_2H_5- و غیره می‌باشد).

فورمول الدیهایدهای اروماتیک $Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ بوده که مثال آن را می‌توان بنزالدیهاید ارایه کرد:



فورمول عمومی الدیهایدهای الیفاتیک عبارت از $C_nH_{2n}O$ است.

مثال

فورمول مالیکولی الدیهاید را در یافت کنید که در آن 40% کاربن از لحاظ کتلوی موجود باشد.
(کتلهٔ اتوم کاربن 12 ، هایدروجن 1 و آکسیجن 16 است.)

حل: کتلهٔ مالیکولی الدیهاید عبارت است از:

$$MC_nH_{2n}O = 12_n + 1\cdot_{2n} + 16 = 12n + 2n + 16 = 14n + 16$$

$$100g \text{ ———————— } 40g\ ,\quad 100g\cdot 12n = (14n+16)\cdot 40g$$

$$14n+16 \text{ ———————— } 12n\ ,\quad 12n = \frac{40g(14n+16)}{100g}$$

$$12n = \frac{2(14n+16)}{5}\ ,\quad 12n = \frac{28n+32}{5}\ ,60n = 28n+32$$

$$60n - 28n = 32n\quad .32n = 32\quad ,n = \frac{32}{32}\ ,\quad n = 1$$

$$C_nH2_nO = C_1H_{1\cdot 2}O\quad ,CH_2O\ \ farmaldehyde$$

مرکب مذکور فارم الدیهاید است.



حل نمایید

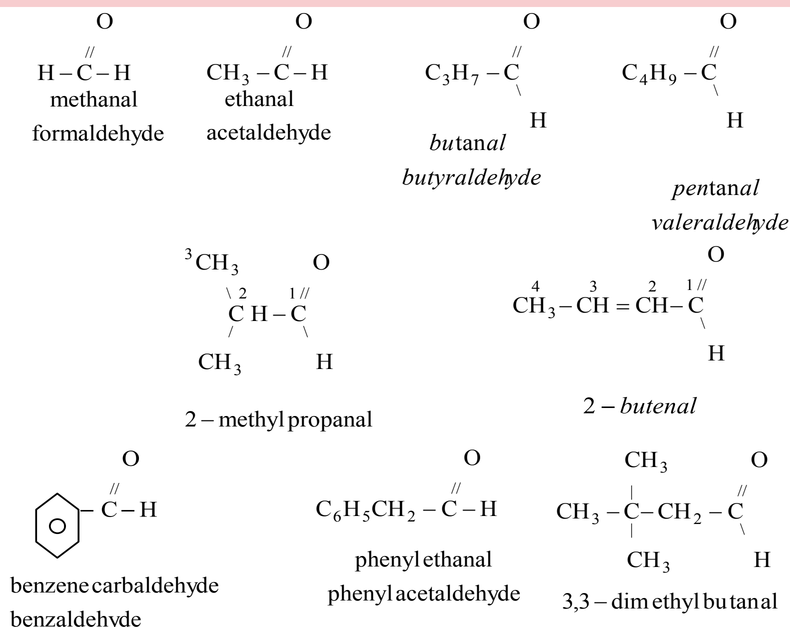
کثافت یک الدیهاید $1.8g/L$ است.به حرارت اطاق یک مول آن $22.4L$ حجم دارد، فورمول آن را در یافت کنید. (کتلهٔ اتومی هایدروجن $1amu$، کاربن $12amu$ وآکسیجن $16amu$ است.)

۹–۱ –۱: نامگذاری

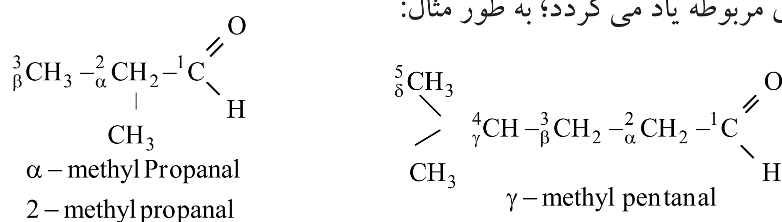
نامگذاری معمولی الدیهایدها از تیزاب مربوطهٔ که از ارجاع آن حاصل گردیده است، اشتقاق یافته، طوریکه کلمهٔ $acid$ – به $aldehyde$ و پسوند oic نام تیزاب مربوطه به yl تبدیل می گردد:

مثال: $Propanoic\ acaid \longrightarrow \Pr opyl\ Aldehycle$

در نامگذاری آیوپک درازترین زنجیر دارندهٔ گروپ کاربونیل انتخاب و نمبرگذاری می گردد، طوری که نمبر اول را کاربن گروپ کاربونیل دارا باشد، به اساس نمبرگذاری تعداد کاربن‌های زنجیر اساسی مشخص شده، در این صورت به عوض حرف e – اخیرنام هایدروکاربن مربوطهٔ آن‌ها، پسوند al – تحریر می گردد. نام معاوضه‌ها با نمبر کاربن زنجیر اساسی که در آن نصب است، در ابتدای نام‌گذاری قبل از نام زنجیر اساسی ذکر می‌گردد، در زیر مثال‌های نام‌گذاری الدیهایدها با نام‌های معمولی و ایوپک ارائه شده است:

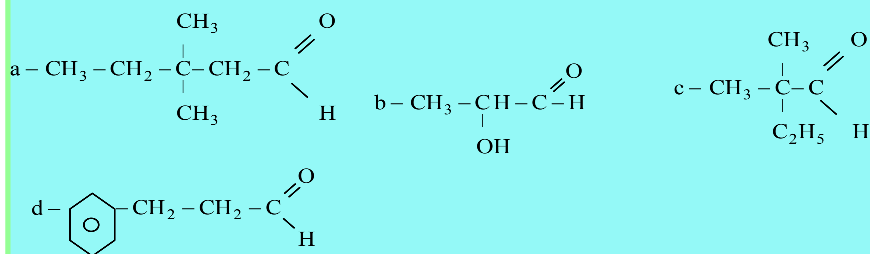


علاوه از نمبر گذاری به اعداد که از کاربن گروپ کاربونیل شروع می گردد، نمبر گذاری به حروف یونانی α, β, γ و δ (الفا، بیتا، گاما و دلتا) که از کاربن دوم شروع می گردد، نیز صورت می گیرد که معاوضات به همان حروف‌های مربوطه یاد می گردد؛ به طور مثال:

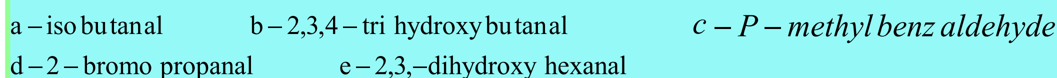


خود را آزمایش کنید

1 - مرکبات زیر را نامگذاری نمایید:



2 - فورمول ساختمانی مرکبات زیر را بنویسید:



d – 2 – bromo propanal   e – 2,3,–dihydroxy hexanal

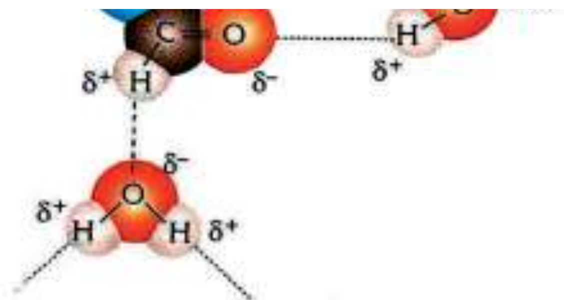
۹-۱-۲: خواص فزیکی الدیهایدها

مالیکول‌های قطبی الدیهاید نسبت به مرکبات غیر قطبی که کتلهٔ مالیکولی آن‌ها با هم نزدیک باشند، به استثنای الکول‌ها نقاط غلیان بلند دارند؛ به طورمثال:

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	$CH_3-CH_2-O-CH_3$
$n-propanol$	$propanal$	$methoxy\ ethane$
$b.p 97.2°C$	$b.p.49°C$	$b.p.10.8°C$
60	58	60

فارم الدیهاید در حرارت اتاق $(25°C)$ حالت گاز را دارا والدیهایدهای دارای 2 الی 12 کاربن حالت مایع و بلند تر از آن حالت جامد را دارند، الدیهایدهای پائین با مالیکول‌های آب رابطهٔ هایدروجنی را برقرار می‌نمایند؛ لذا قابلیت خوب انحلال را در آب دارا اند. با افزایش کتلهٔ مولی قطبیت مالیکول‌ها کم گردیده و تاثیرات گروپ‌هایدروکاربنی بیشتر شده، روی همین اساس قابلیت انحلال آن‌ها در آب کم می گردد.

فارم الدیهاید و دیگر الدیهایدها نسبت به فورمول الکول‌های اولی دو اتوم‌هایدروجن کمترا دارا بوده، ازین سبب نام الدیهاید ازالکول‌های بدون هایدروجن (Alcohol dehydrogenation = Aldehyd) اشتقاق یافته است.



شکل (9 - 2) روابط هایدروجنی در الدیهایدها

الدیهایدهای که دارای کتلهٔ مولی کم بوده، بوی تیز دارد و با ازدیاد کتلهٔ مولی بوی آن‌ها خوش آیند می گردد؛ لذا برای خوشبویی و هم چنان برای لذیذ شدن غذا استعمال می گردد.

در جدول صفحه بعدی بعضی از خصوصیات الدیهایدها درج گردیده است:

جدول (9 - 1) عدۀ از خصوصیات بعضی الدیهایدهای مهم

نام	فورمول	$mp(^{o}C)$	$bp(^{o}C)$	$d20^{o}C(g/mL)$	Solubility $(g/100gH_2O)$
Formol dehyde (methanal)	$HCHO$	−92	−21	0,815	زیاد حل می‌شود
Acetaldehyde (ethanal)	CH_3CHO	−125	21	0,783	زیاد حل می‌شود
Propionaldehyde (propanal)	CH_3-CH_2-CHO	−81	49	0,806	زیاد حل می‌شود
n−butyraldehyde (butanal)	$CH_3(CH_2)_2-CHO$	−99	76	0,817	حل می‌شود
n−valeraldehyde (pentanal)	$CH_3(CH_2)_3-CHO$	−91,5	102	0,810	کمترقابل حل
caproaldehyde (hexanal)	$CH_3-(CH_2)_4-CHO$	−51	131	0,833	کمتر قابل حل
benzenecarbaldehyd (benzaldehyde)	C_6H_5CHO	−26	178	1,42	کمتر قابل حل

۹– ۱– ۳:خواص کیمیاوی الدیهایدها

فعالیت کیمیاوی الدیهایدها نسبت به کیتون‌ها فرق دارند؛ زیرا موجودیت هایدرجن و رابطۀ (π) در گروپ کاربونیل الدیهایدها فعالیت آن‌ها را بیشتر ساخته که تعاملات جمعی را با هایدروجن ودیگر مرکبات انجام داده می‌تواند، الدیهایدها تعاملات مشخصۀ ذیل را انجام می‌دهند:

1 – تعامل جمعی را به اساس رابطۀ جفتۀ گروپ کاربونیل انجام می‌دهند.

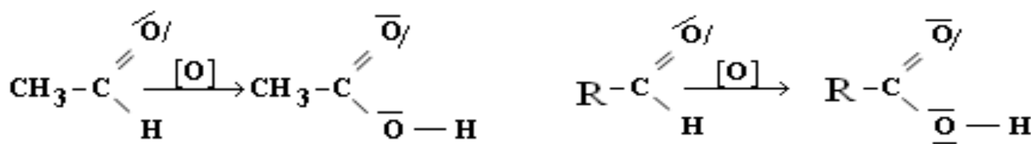
2 – تعامل تعویض اتوم آکسیجن به گروپ‌های وظیفوی مختلف نایتروجن دار.

3 – تعامل تراکم (Condensation reaction).

4 – تعاملات اکسیدیشن و ریدکشن.

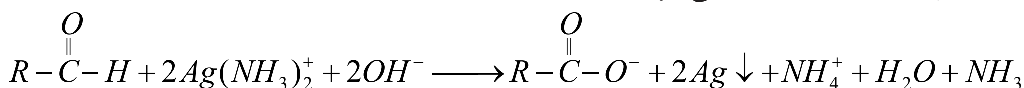
۱– اکسیدیشن الدیهاید ها

الدیهایدها توسط اکسیدانت‌های قوی؛ ازقبیل: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ یا K_2CrO_4، درموجودیت اسیدها، اکسیدی شده و درنتیجه کاربوکسیلیک اسیدها را تشکیل می‌دهند:



تجربۀ تولین(Tollen) (جیوۀ شیشه): مخلوط محلول آبی نایتریت نقره و امونیا را به نام معرف

تولین یاد می‌کنند، این محلول به شکل $[Ag(NH_3)_2]^+$ تبارز یافته واز آن در اکسیدیشن الدیهایدها استفاده می‌نمایند.در این صورت نقره دارندهٔ نمبر اکسیدیشن 1+ به نقرهٔ فلزی ارجاع شده و الدیهاید هابه آیون کاربوکسلیت‌ها اکسیدی می‌گردند:



$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H+2Ag(NH_3)_2^+ +2OH^- \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- +2Ag\downarrow +NH_4^+ +H_2O+NH_3$$

معرف تولین با بعضی الدیهایدها در موجودیت حرارت و بابعضی دیگر الدیهایدها در حرارت سرد تعامل می‌نماید. نقرهٔ فلزی محصول تعامل می‌باشد که بالای شیشه ترسب نموده و باعث جیوهٔ شیشه می گردد



شکل (9 - 3) تست تولین (Tollen test)

الف- موجودیت محلول آبی سلورنایتریت و امونیا در بیکر پاک

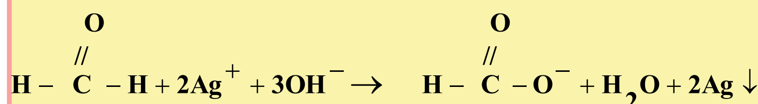
ب- شما می‌توانید رنگ محلول را ملاحظه نمایید که از اکسیدیشن ایتانل به استیک اسید به میان آمده است.

ج- نقرهٔ فلزی بالای جدار بیکر شیشه‌یی ترسب کرده، آن را جیوه نموده است. تمامی الدیهاید این نوع تعامل را انجام داده می‌توانند.

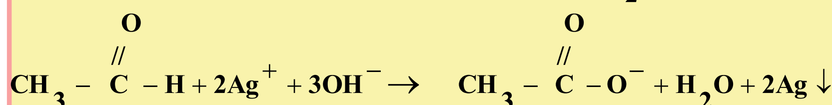
مثال: معادلهٔ تعامل معرف تولین را با الدیهایدهای ذیل تحریر دارید:

الف - فارم الدیهاید (formal dehyde) ب- اسیت الدیهاید (*acet aldehyde*)

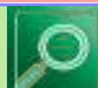
حل:



$$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}-H+2Ag^+ +3OH^- \rightarrow H-\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}-O^- +H_2O+2Ag\downarrow$$



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}-H+2Ag^+ +3OH^- \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}-O^- +H_2O+2Ag\downarrow$$

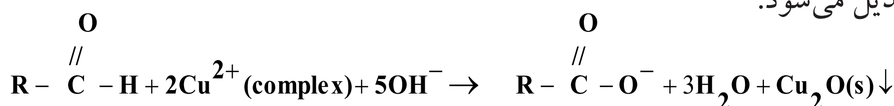


فعالیت

یک گرام مخلوط گلایکول و اسیت الدیهاید با معرف تولین تعامل نموده که به مقدار 1.08g آیون نقره حاصل گردیده است، مقدار اسیت الدیهاید در این محلول چقدر خواهد بود؟

فهلنگ تست

محلول معرف فهلنگ خاصیت قلوی را دارا بوده و متشکل ازآیون Cu^{2+} و نمک پوتاشیم سودیم تارتاریت $(Na_2C_4H_4O_6)$ است که به شکل کامپلکس موجود می‌باشد. زمانی‌که معرف فهلنگ با الدیهایدها تعامل نماید، رنگ آبی خیرهٔ آیون Cu^{2+} آن در کامپلکس به رنگ سرخ تیرهٔ سیاه اکساید یک ولانسهٔ مس (Cu_2O) مبدل می‌گردد. در این صورت الدیهاید همزمان به آیون کاربوکسلیت $(R-COO^-)$ تبدیل می‌شود:



$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H+2Cu^{2+}(complex)+5OH^- \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-+3H_2O+Cu_2O(s)\downarrow$$

الدیهایدهای ارومانیک صرف توسط معرف تولین اکسیدی شده؛ اما توسط معرف فهلنگ اکسیدی شده نمی‌توانند.

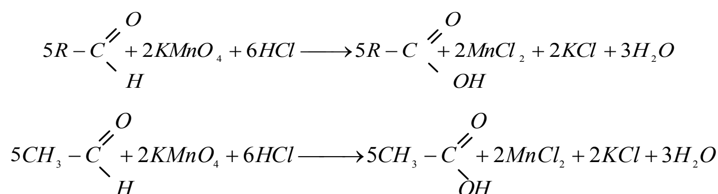
اگر ایتانل به حرارت $(21\mathring{C})$ با محلول فهلنگ در یک تست تیوب انداخته شود، در این صورت CuO و اسیتیک اسید تشکیل می‌گردد.



شکل (9 - 4) تعامل ایتانل با معرف فهلنگ

تعامل الدیهایدها با $KMnO_4$

الدیهایدها با پوتاشیم پر منگانیت تعامل نموده، در نتیجه الدیهاید به کاربوکسلیک اسید اکسیدی می‌گردد و Mn از (7+) به (2+) ارجاع می‌گردد:



$$5R-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}+2KMnO_4+6HCl\longrightarrow 5R-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}+2MnCl_2+2KCl+3H_2O$$

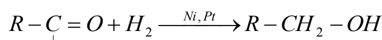
$$5CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}+2KMnO_4+6HCl\longrightarrow 5CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}+2MnCl_2+2KCl+3H_2O$$

تعاملات جمعی الدیهایدها

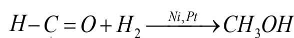
تعاملات عمدهٔ مرکبات دارندهٔ گروپ کاربونیل عبارت از تعاملات جمعی است، در این تعاملات رابطهٔ (π) گروپ $(\rangle C=O)$ قطع گردیده که اتوم کاربن چارج مثبت قسمی (δ^+) واتوم آکسیجن چارج منفی قسمی (δ^-) رابنابر الکترونیگاتیوتی خود حاصل نموده و زمینهٔ تعاملات بعدی میسر می‌گردد؛ در نتیجه اتوم کاربن و اتوم اکسیجن روابط جدیدرا با اتوم‌های دیگر برقرار ساخته و مرکبات جدید تشکیل می‌گردد.

تعاملات جمعی الدیهایدها با هایدروجن

هایدروجن با الدیهایدها در موجودیت کتلست Ni و Pt تعامل نموده، درنتیجه الکول‌های اولی را تولید می‌کنند:



$$R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O+H_2\xrightarrow{Ni,Pt}R-CH_2-OH$$



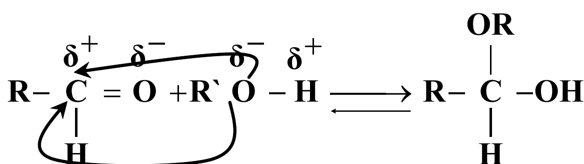
$$H-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O+H_2\xrightarrow{Ni,Pt}CH_3OH$$

methanal methanol

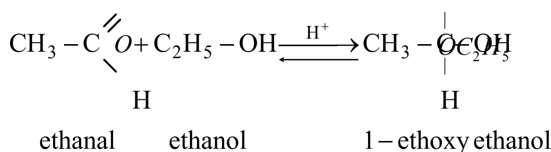
تعامل جمعی الدیهایدها با الکول‌ها

در موجودیت کتلست انهایدرایت تیزاب (anhydrous acid) الکول‌ها با الدیهایدها تعامل نموده، طوریکه گروپ الکوکسی $R-O-$ به اتوم کاربن گروپ کاربونیل و H^+ بالای اتوم اکسیجن گروپ کاربونیل نصب می‌گردد، درمرحلهٔ اول هیمی اسیتال (hemiacetal) و در مرحلهٔ دوم Acetal را بوجود می‌آورد:

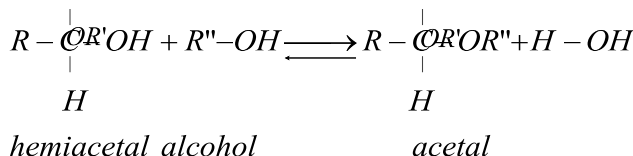
مرحله اول:

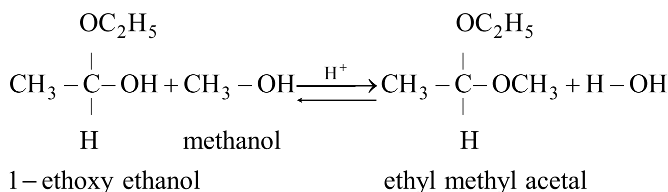


مثال نمونه



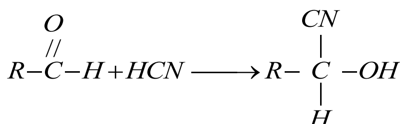
مرحلهٔ دوم





تعامل جمعی الدیهایدها با HCN

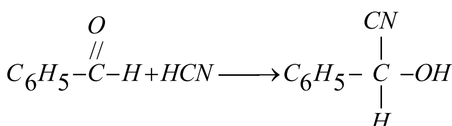
محصول این تعامل سیانو هایدرینها است. HCN گاز زهری بوده، پس تعامل مستقیم این گاز با الدیهایدها مجاز نیست. نمک ایون CN^- را که با فلزات فعال از قبیل Na و K تشکیل می‌دهند، با تیزاب‌های غیرعضوی H_3PO_4 یا H_2SO_4 تعامل می‌نماید، درنتیجه HCN را به دست می‌آورند که بعداز تشکیل شدن آن را با الدیهایدها تعامل داده، الدیهاید سیانوهایدرینها را به دست می‌آورند:



$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCN$$

$$R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H + HCN \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{CN}{C}}-OH$$

Aldehyde *Aldehyde Cyano hydrine*



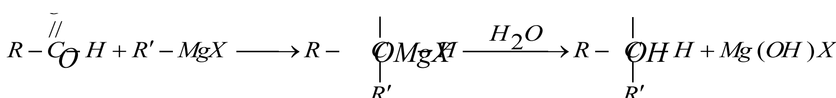
$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCN$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H + HCN \longrightarrow C_6H_5-\underset{H}{\overset{CN}{C}}-OH$$

BenzAldehyde *Benz aldehyde Cyanohydrine*

تعامل جمعی الدیهایدها با معرف گرینارد

تعامل جمعی الدیهایدها با معرف گرینارد یکی از میتودهای بسیار مهم استحصال الکول‌ها است که درمرحلهٔ اول این تعامل الکاوکسایدها (Alkoxides) تولید می گردد. Alkoxides در موجودیت تیزاب هایدرولیز گردیده، الکول حاصل می گردد:



$$R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H + R'-MgX \longrightarrow R-\underset{R'}{\overset{H}{C}}-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-\underset{R'}{\overset{H}{C}}-OH + Mg(OH)X$$

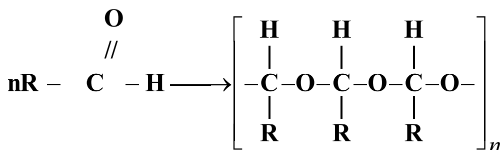
Aldehyde Secondary Alcohol

پولی‌میرایزیشن Polymerzation

مالیکول‌های الدیهایدها با گروپ‌های وظیفوی مرکبات مختلف تعامل پولی‌میرایزیشن را عملی نموده ودر نتیجه پولیمیرها را تشکیل می‌دهد.

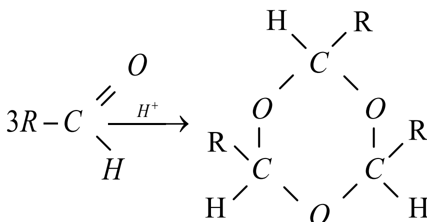
در تعامل پولیمرایزیشن الدیهایدها، رابطهٔ پای (π) الدیهایدها قطع گردیده، اتوم آکسیجن یک مالیکول با اتوم کاربن مالیکول دیگررابطه برقرار نموده و در نتیجهٔ این تعامل است که مرکبات حلقوی ویازنجیری خطی آن‌ها تشکیل می گردد:

پولیمیر زنجیری:



$$nR-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H \longrightarrow \left[-\underset{R}{\overset{H}{C}}-O-\underset{R}{\overset{H}{C}}-O-\underset{R}{\overset{H}{C}}-O-\right]_n$$

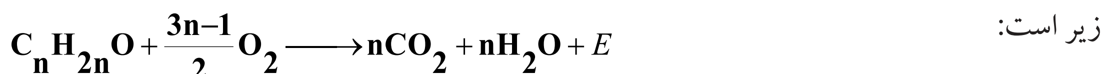
پولیمیر حلقوی:



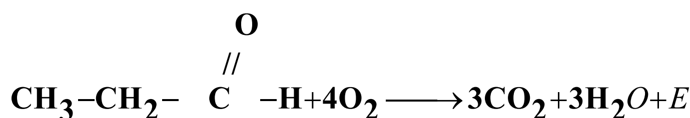
پولیمیر الدیهایدها خواص الدیهایدها را نداشته؛ زیرا گروپ الدیهایدی در آن موجود نیست. نقاط غلیان پولیمیرها نسبت به الدیهایدهای مربوطه بلند تر می‌باشد.

تعامل سوختن الدیهایدها (Combustion reaction)

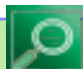
محصول تعامل سوختن الدیهایدها: آب، CO_2 وا نرژی می‌باشد، معادلهٔ عمومی تعامل الدیهایدها قرار زیر است:



$$C_nH_{2n}O+\frac{3n-1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2+nH_2O+E$$



$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H+4O_2 \longrightarrow 3CO_2+3H_2O+E$$



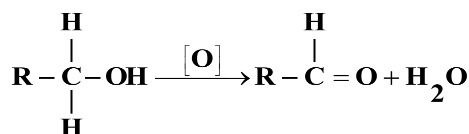
فعالیت

تعامل جمعی اسیت الدیهاید را با مرکبات ذیل تحریر دارید:

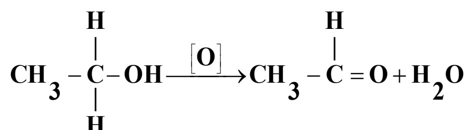
الف- آب ب - هایدروجن ج- میتایل الکول د - $NaHSO_3$

۹- ۱-۴: استحصال الدیهاید ها

1 - از اکسیدیشن الکول‌های اولی: اگر الکول اولی اکسیدیشن گردد، الدیهایدها حاصل می گردد: حالت وسطی اکسیدیشن الکول اولی الی تیزاب‌های کاربوکسلیک اسید، الدیهایدها می‌باشند، این تعامل در موجودیت کتلست صورت می گیرد:



$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH \xrightarrow{[O]} R-\overset{H}{C}=O+H_2O$$

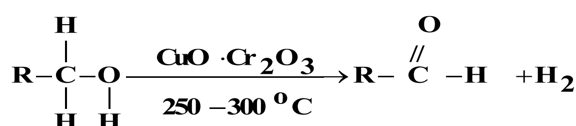


$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{H}{C}=O+H_2O$$

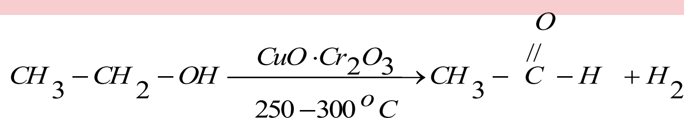
عامل اکسیدی کنندهٔ این تعامل $K_2Cr_2O_7$ است.

۲- دی هایدروجنیشن الکول اولی

اگرالکول‌های اولی درموجودیت کتلست مخلوط کاپر(II) اکسایدو کرومیم(III) اکساید $(CuO \cdot Cr_2O_3)$ دی هایدروجنیشن گردد، الدیهایدها حاصل می‌شود. میتود آن طوری است که بخارات الکول را در درجهٔ حرارت $250-300^oC$ از کاپر کرومایت داغ عبور می‌دهد، از هر مالیکول الکول اولی یک مالیکول هایدروجن تجرید می گردد. از الکول‌های دارای کاربن‌های کمتر در موجودیت کتلست نیز مالیکول هایدروجن جدا می‌شود:



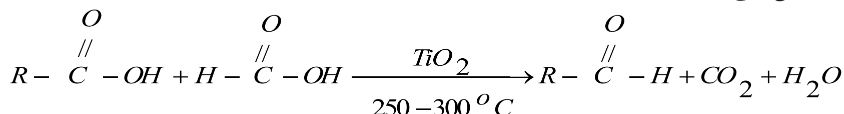
$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{O} \xrightarrow[250-300\,^oC]{CuO \cdot Cr_2O_3} R-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H \; +H_2$$



$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[250-300^{o}C]{CuO\cdot Cr_2O_3} CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H \;+H_2$$

استحصال الدیهایدها از ارجاع تیزاب‌های عضوی

اگر تیزاب عضوی ارجاع گردد، در نتیجه الدیهاید حاصل می گردد. در این تعامل مخلوط بخارات یک تیزاب عضوی و فارمیک اسید را از کتلست TiO_2 در حرارت $300-350\mathring{C}$ عبور می‌دهد، در نتیجه الدیهاید، CO_2 و H_2O تشکیل می‌شود.



$$R-\overset{\overset{O}{//}}{C}-OH+H-\overset{\overset{O}{//}}{C}-OH \xrightarrow[250-300^{o}C]{TiO_2} R-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H+CO_2+H_2O$$

۹–۱–۵: بعضی از الدیهایدهای مهم

۱– فارم الدیهاید

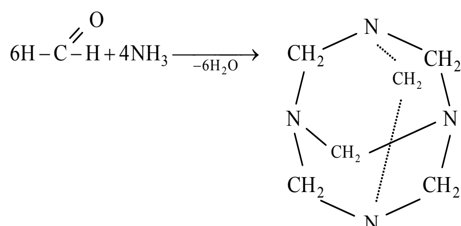
اولین مرکب الدیهایدها فارم الدیهاید بوده که توسط بو تلیروف (کیمیادان روسی) در سال 1359 کشف شده است، فارم الدیهاید گاز بی‌رنگ و دارای بوی تیز می‌باشد.ساده‌ترین مرکب الدیهاها، فارم الدیهاید یا میتانل بوده که فارمل نیز نامیده می‌شود. فارم الدیهاید مایع است که به طور عموم به شکل محلول با آب غرض نگهداری اجساد موجودات حیه از آن استفاده می‌شود، دود چوب‌ها نیز دارای مقدار فارم الدیهاید است و این مرکب کشنده می‌باشد. در آب منحل و محلول%40آن فارملین نامیده شده که استعمال زیاد دارد. فارم الدیهاید در صنایع مواد ساختمانی و وسایل خانه استعمال می‌شود.



شکل (9 - 5) مخلول فارملین

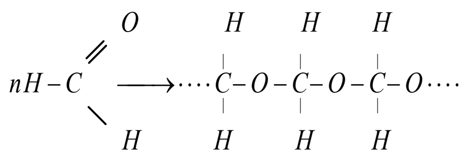
فارم الدیهاید تعاملات جمعی (پولی‌میرایزیشن) را با امونیا انجام داده ومرکب مهم و با ارزش هگزامتلین ترا امین (یوروتروپین) را تشکیل می‌دهد.

یوروتروپین در طبابت برای شستن و پاک کردن نل ادرار، در صنعت برای سخت کردن سرش و صمغ و به همین ترتیب آن را در مواد غذایی علاوه می کند تا از خراب شدن آن جلوگیری شود:



هگزا میتلین تترامین (یوروتروپین)

رابطهٔ دوگانهٔ کاربن اکسیجن $(C=O)$ در الدیهایدها قطع شده؛ ازین سبب در تعاملات پولی‌میرایزیشن و تراکمی سهم می‌گیرند. به حرارت اتاق گاز فارم الدیهاید ترای میر سفید جامد حلقوی را تشکیل می‌دهد، ترای میر ساختمان حلقوی را به نام ترای اکسی متلین یا میتافارم الدیهاید یا ترای اگسین تشکیل می‌دهد:



مرکب مذکور خاصیت فارم الدیهاید را نداشته و اگر به آن حرارت داده شود، دوباره به فارم الدیهاید تبدیل می‌گردد.

اگر فارم الدیهاید را حرارت دهیم حالت کرستلی سفید را اختیار می‌نماید. این کرستل‌ها در $123\mathring{C}$ ذوب می‌گردد. در این پولیمیر از 50 تا 100 مونومیر الدیهاید موجود می‌باشند. پولیمیر تشکیل شده خطی بوده و در صورت حرارت دادن به آن به فارم الدیهاید تجزیه می‌گردد:

$$nH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow \cdots \underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O\cdots$$

استحصال فارم الدیهاید

اگر میتانل در موجودیت تیزاب غلیظ گوگرد اکسیدایز گردد، در نتیجه فارم الدیهاید حاصل می‌شود. در لابراتوارها محلول‌های تیزابی $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ یا K_2CrO_4 را به حیث عامل اکسیدیشن به کار می‌برند:



$$5CH_3OH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5HCHO + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

از بوی تند و تیز محصول تعامل تشکیل فارم الدیهاید تثبیت می‌گردد.

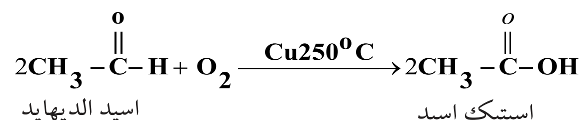
در صنعت فارم الدیهاید را طوری استحصال می‌نمایند که مخلوط میتانول و هوا را ازمس گرم عبور می‌دهند و در نتیجه یک مالیکول آب از میتانول جدا می‌گردد (طریقهٔ هافمن). میتانول در موجودیت کتلست‌های مس و نقره، اکسیجن هوا را جدا و به آن تعامل می‌کند:

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{Cu,250C^\circ} 2H-\underset{H}{\underset{|}{C}}=O + 2H_2O$$

۲– اسیت الدیهاید

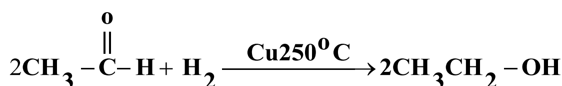
اسیت الدیهاید خالص مایع بی‌رنگ و زهری بوده و در آب منحل می‌باشد. نقطهٔ غلیان آن 21^oC است.

از اسیت الدیهاید اسیتیک اسید، ایتانول و رابر مصنوعی را استحصال می‌نماید:

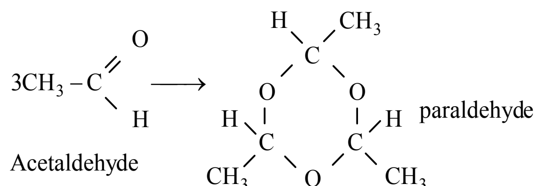


$$2CH_3-\overset{\overset{o}{\|}}{C}-H + O_2 \xrightarrow{Cu250^oC} 2CH_3-\overset{\overset{o}{\|}}{C}-OH$$

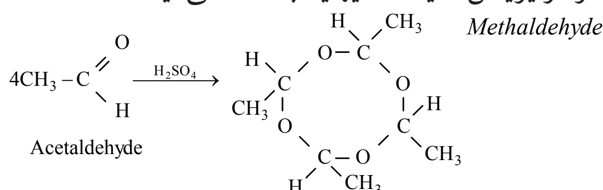
اسید الدیهاید　　　　اسیتیک اسید



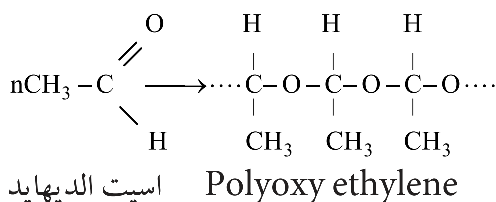
اسیت الدیهاید در حرارت اتاق و موجودیت تیزاب گوگرد پولیمیر حلقوی (پارا الدیهاید) را تشکیل می‌دهد که ترایمیر می‌باشد و درحرارت 0^oC ترای میر دیگری را تشکیل می‌دهد که آن را پارا الدیهاید می‌نامند:



پارالدیهاید طعم میوه مانند را داشته در $124\overset{o}{C}$ به غلیان می‌آید. مرکب خواب آور بوده، ازاین سبب از آن درساینس وطب به حیث مادهٔ خواب آور (خواب مقناطیسی) استفاده به عمل می‌آورند. پارالدیهاید دوباره در موجودیت تیزاب رقیق گوگرد به اسیت الدیهاید تبدیل می‌گردد. میتا الدیهاید مادهٔ جامد است و در حرارت $122\overset{o}{C}$ تصعید می‌کند. در جنگ جهانی اولی عساکر آن را برای گرم نگهداری خود به عوض ایتانول جامد استعمال می‌کردند واز تترامرایزیشن اسیت الدیهاید بدست می‌آید:

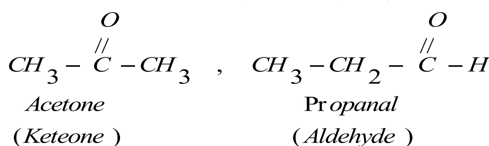


وقتیکه اسیت الدیهاید در موجودیت محلول غلیظ القلی قوی جوش داده شود، مالیکول‌های شان با هم وصل گردیده، پولیمیرهای خطی را بوجود می‌آورند:



۹– ۲: کیتون‌ها (Ketones)

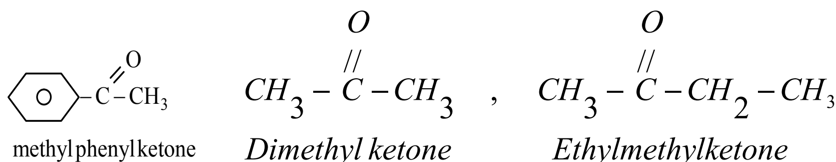
درمرکباتی که گروپ وظیفوی کاربونیل با دو بقیهٔ الکایل مرتبط باشد، این نوع مرکبات به نام کیتون هایاد می‌گردند.فورمول عمومی کیتون‌ها $R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-R, R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-R')$ $C_nH_{2n}O$ است. الدیهایدها و کیتون‌های که عین فورمول جمعی را داشته باشند، ایزومیر یکدیگر اند؛ به طور مثال:



۹–۲–۱: نامگذاری کیتون‌ها

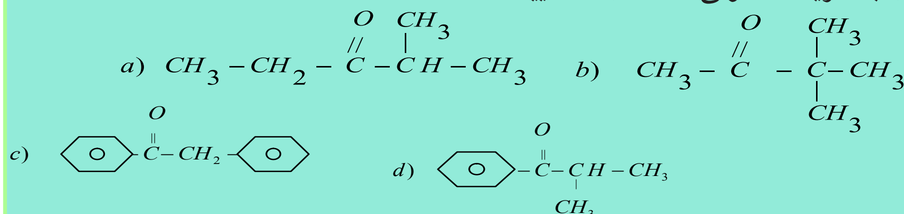
۱– نامگذاری معمولی

در نامگذاری معمولی بقیه های R (گروپ‌های الکایل) یا Ar (گروپ ارین) به طور جداگانه ذکر می‌گردد در صورتی که مشابه باشند کلمهٔ دای به شکل پیشوند به آن‌ها علاوه می‌گردد و کلمهٔ کیتون به آن‌ها علاوه می‌گردد:



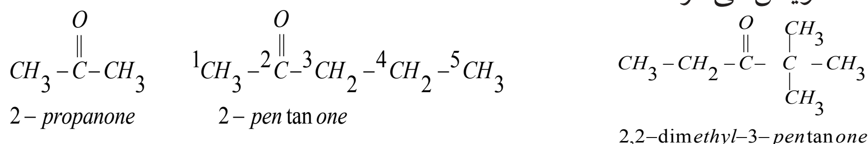
خود را آزمایش کنید

کیتون‌های ذیل را به طریقهٔ معمولی نامگذاری نمایید:



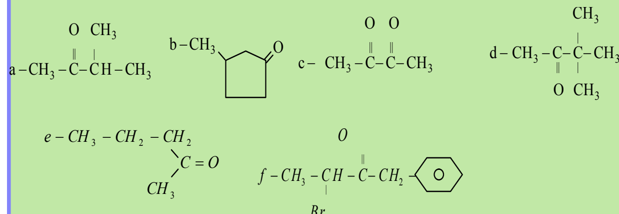
۲– نامگذاری کتیون‌ها به اساس آیوپک(IUPAC)

در نام گذاری کیتون‌ها زنجیر دراز را که گروپ کاربونیل به آن نصب باشد، انتخاب نموده ونمبر گذاری می‌نمایند، نمبر گذاری را از انجام زنجیر آغاز می‌نمایند که گروپ کاربونیل کوچکترین نمبر را به خود اختیار نماید؛ در این صورت ابتدا نمبر کاربن‌های که معاوضه به آن نصب است تحریر و بعد از آن نام معاوضه‌ها ذکر می‌گردد که با همان کاربن ارتباط دارند؛ سپس نمبر کاربن گروپ کاربونیل قبل از نام زنجیر طویل تحریر و در نام زنجیر دراز که دارندهٔ گروپ کاربونیل است، حرف e اخیر نام هایدرو کاربن مربوطهٔ آن به *one* تعویض می گردد:



فعالیت

مرکبات ذیل را به سیستم *IUPAC* نامگذاری نمایید:



۹– ۲– ۲: خواص فزیکی کیتون‌ها

کیتون‌های دارای کتلۀ مولی کوچک به حالت مایع بوده و کیتون‌های دارندۀ 11 کاربن وزیاد تر از آن به حالت جامد می‌باشند. کیتون‌های مایع در آب منحل و با مالیکول‌های آب رابطۀ هایدروجنی را برقرار می‌نماید. کیتون‌های مایع به حیث محلل رنگ‌های کیمیاوی به کاربرده می‌شود. انحلالیت کیتون‌ها در آب با تزاید کتلۀ مالیکولی شان کم می‌شود و بوی آن‌ها گوارا بوده و به الدیهایدها شباهت دارد. با وجودی که مالیکول کیتون‌ها قطبی بوده؛ اما گروپ کاربونیل آن‌ها رابطۀ هایدروجنی را برقرار کرده نمی‌توانند؛ زیرا هایدروجن در مالیکول آن‌ها با آکسیجن مرتبط نیست. با تزاید اتوم‌های کاربن گروپ‌های الکایل، قطبیت آن‌ها کم می‌شود. کیتون‌های که کتلۀ مولی مشابه به هایدروکاربن‌ها و ایترها دارند، نقطۀ غلیان بلندو نظر به الکول مشابه، نقطۀ غلیان پایین دارد:

Formula	$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}H-CH_3$	$CH_3-O-CH_2-CH_3$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$	$CH_3-\overset{OH}{\overset{\Vert}{C}}H-CH_3$
Name	isobutane	ethyl methyl ether	di methyl Ketone	iso propanol
bp	-120^oC	$10,8^oC$	56^oC	$82,3^oC$

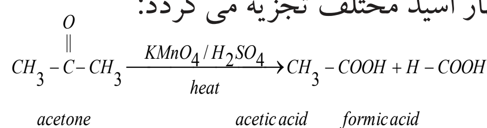
جدول (9 - 2) خواص فزیکی کیتون‌های مهم

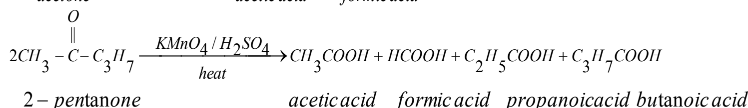
Name نام	*structure* ساختمان	$np(^oC)$	$bp(^oC)$	$d20^oC(g/mL)$	*Solubility in water* $(g/100mLH_2O)$
Acetone	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$	−95	56	0,790	α
Butanone	$CH_3-COCH_2-CH_3$	−86	80	0,805	زیات حل
2 – Pentanone	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	−78	102	0,812	قابل حل
3 – Pentanone	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	−39	102	0,816	قابل حل
2 – *Hexanone*	$CH_3-CO-(CH_2)_3-CH_3$	−57	127	0,830	کمتر منحل
Acetophenone	$CH_3COC_6H_5$	21	202	1,028	غیر منحل
Benzophenone	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	48	306	1,100	غیر منحل

۹– ۲ –۳: خواص کیمیاوی کیتون‌ها

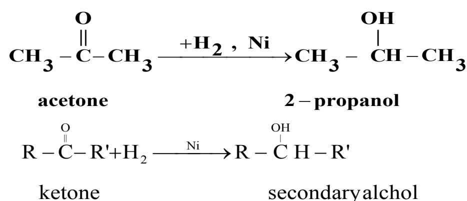
در گروپ کاربونیل کیتون‌ها اتوم‌هایدروجن موجود نبوده؛ بنابراین به حیث عامل ارجاع فعالیت کرده نمی‌توانند؛ این مرکبات می‌توانند در تعاملات ارجاعی به حیث عامل اکسیدیشن سهیم گردند. اگر کیتون‌ها مدت زیادی در موجودیت اکسیدانت‌های قوی حرارت داده شود، زنجیر کاربنی آن‌ها قطع ودر نتیجه به تیزاب عضوی تبدیل و یا اینکه به طور کامل تجزیه می‌گردد؛ به این اساس کیتون‌های

متناظر به دو تیزاب مختلف و کیتون‌های غیر متناظر به چهار اسید مختلف تجزیه می گردد:





اتوم کاربن و اتوم اکسیجن گروپ کاربونیل کیتون بعد از شکستن زنجیر کاربنی فعال شده، با وجودی که در مقایسه با الدیهاید کمتر فعال اند؛ اما با آنهم تعاملات جمعی را انجام داده می‌توانند:

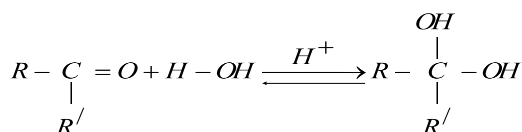


۱– تعامل جمعی کیتون‌ها با هایدروجن

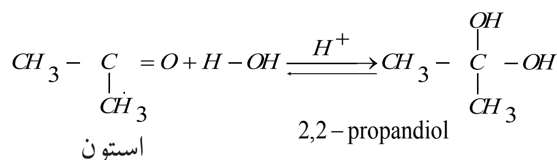
کیتون‌ها با هایدروجن در موجودیت کتلست‌های فلزی (Pt, Ni و Pd) تعامل نموده، درنتیجه الکول دومی را تشکیل می‌دهند که در این صورت کیتون‌ها ارجاع می گردد:

۲– تعامل جمعی کیتون‌ها با آب

اگر کیتون‌ها در آب حل گردند، حالت بی‌ثبات هایدرایتی کیتون به میان آمده، طوری که اتوم‌هایدروجن آب بالای اکسیجن گروپ کاربونیل و گروپ OH-آب بالای اتوم کاربن گروپ کاربونیل نصب می‌گردد، کیتون منحل در آب و حالت هایدریتی در یک تعادل قرار می‌داشته باشد:

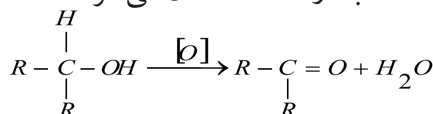


نوت: درالکول‌های که دو گروپ‌هایدروکسیل به یک اتوم کاربن نصب باشند بی ثبات اند.



۹– ۲ – ۴: استحصال کیتون‌ها

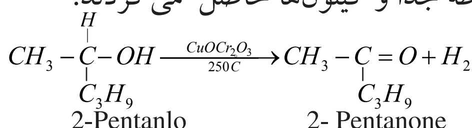
1 – از اکسیدیشن الکول‌های دومی می‌توان کیتون‌ها را به دست آورد، کیتون‌های حاصل شده از الکول مربوطه دارای نقطهٔ غلیان پایین تر اند، از این سبب کیتون‌ها به حالت بخارات استحصال می گردند:



2 – اگر الکول‌ها دومی دی هایدروجنیشن گردند، کیتون‌ها حاصل می گردد

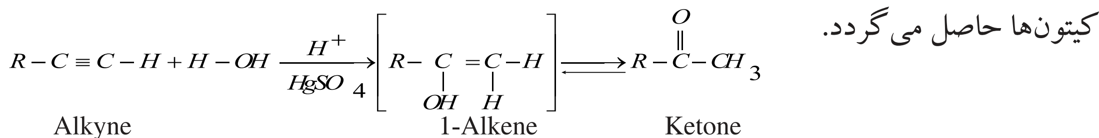
بخارات الکول دومی را از بالای $(CuO \cdot Cr_2O_3)$ گرم عبور داده، یک مالیکول هایدروجن از الکول مربوطه جدا و کیتون‌ها حاصل می گردند:

$$R-\underset{R}{\overset{H}{C}}-OH \xrightarrow[250^{\circ}C]{CuOCr_2O_3} R-\underset{R}{C}=O+H_2$$



3 – از تعامل جمعی آب و فامیل استیلین نیز می‌توان کیتون‌ها را به دست آورد:

در موجودیت تیزاب گوگرد و نمک سیماب $(HgSO_4)$ بالای الکاینها آب علاوه شده، در نتیجه کیتون‌ها حاصل می گردد.



۹– ۲– ۵: مرکب مهم کیتون‌ها

استیون Acetone

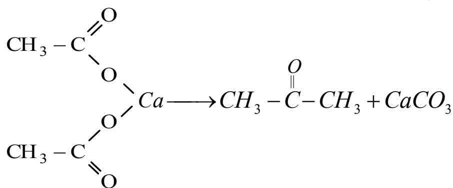
استیون به نام پروپانون ویا دای میتایل کیتون هم یاد می‌شود.این مرکب مایع بی رنگ دارای بوی تیز و مفر بوده، در $56^{o}C$ به جوش می‌آید، در آب، الکول و ایتر به هر نسبت حل شده ومحلل خوب مواد عضوی است، رنگ‌های ورنس، رنگ ناخن، پلاستیک، رنگ‌های روغنی و مشتقات آن، صمغ و لاک را در خود حل کرده می‌تواند. استیون به مقدار زیاد در ادرار اشخاصی که از مرض شکر رنج می‌برند موجود می‌باشد، ادرار این اشخاص بوی استیون را دارا است.استیون با شعلۀ آبی می‌سوزد و به مشکل اکسیدایز می گردد.

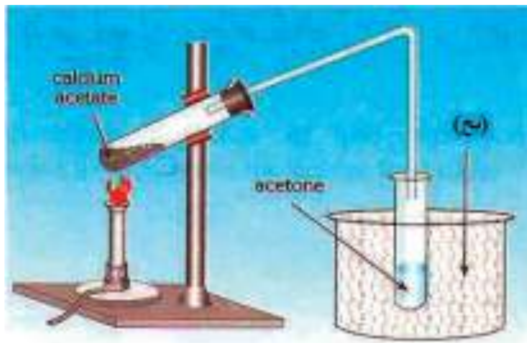
استحصال استیون

۱– تقطیر چوب: ازمحصولات مجموعی تقطیر چوب، 0.5% آن استیون است که می‌توان آن را به واسطۀ تقطیر تدریجی جدا ساخت.

2 - از حرارت دادن کلسیم اسیتات نیز می‌توان قرار تجزیه ذیل استیون را به دست آورد:

از حرارت دادن کلسیم اسیتات خشک استیون حاصل می گردد.





شکل (9 – 6) دستگاه استحصال استیون از کلسیم اسیتات



خلاصه فصل نهم

*گروپ کاربونیل ($-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H$) درمرکبات عضوی خاصی موجود بوده که برای همچومرکبات خواص به خصوص داده است.

*الدیهایدها مشتقات اکسیجنی هایدروکاربن‌ها بوده که گروپ وظیفوی کاربونیل ($>C=O$) یک اتوم‌هایدروجن هایدروکاربن‌ها را تعوضی نموده است.

* نامگذاری معمولی الدیهایدها از تیزاب مربوطهٔ که از ارجاع آن حاصل گردیده است، اشتقاق یافته، طوری که کلمهٔ $acid-$ به $aldehyde$ و پسوند oic نام تیزاب مربوطه به yl تبدیل می گردد.

* مالیکول‌های قطبی الدیهاید نسبت به مرکبات غیر قطبی که کتلهٔ مالیکولی آن‌ها با هم نزدیک باشند به استثنای الکول‌ها نقطهٔ غلیان بلند دارند.

* فعالیت کیمیاوی الدیهایدها نسبت به کیتون‌ها فرق دارند؛ زیرا موجودیت هایدرجن و رابطهٔ (π) در گروپ کاربونیل الدیهایدها فعالیت آن‌ها را بیشتر ساخته که تعاملات جمعی را با هایدروجن ودیگر مرکبات انجام داده می‌تواند.

* فارم الدیهاید مایع است که به طور عموم به شکل محلول باآب غرض نگهداری اجساد موجودات حیه از آن استفاده می‌شود و محلول %40 آن فارملین نامیده شده که استعمال زیاد دارد. فارم الدیهاید در صنایع مواد ساختمانی و وسایل خانه استعمال می‌شود.

* از ارجاع استیک اسید، اسیت الدیهاید و از اکسیدیشن الکول دومی استیون بدست می‌آیند.

* اسیت الدیهاید خالص مایع بی‌رنگ و زهری بوده و در آب منحل می‌باشد. نقطهٔ غلیان آن $21\overset{\circ}{C}$ است. از اسیت الدیهاید استیک اسید، ایتانول و رابر مصنوعی را استحصال می‌نماید.

* فورمول عمومی کیتون ها $C_nH_{2n}O$ $(R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-R'$ یا $R-\overset{O}{\overset{//}{C}}-R)$ است. الدیهایدها و کیتون‌های که عین فورمول جمعی را داشته باشند، ایزومیر یکدیگر اند.

* از اکسیدیشن الکول اولی الدیهاید و از اکسیدیشن الکولی دومی کیتون حاصل می گردد.

* استیون به نام پروپانون ویا دای میتایل کیتون هم یاد می‌شود.این مرکب مایع بی رنگ دارای بوی تیز و مفر بوده، در $56\overset{\circ}{C}$ به جوش می‌آید،

* درمجموع محصولات تقطیر چوب، %0,5 استیون موجود است که می‌توان آن را به واسطهٔ تقطیر تدریجی جداساخت.

سؤالات فصل نهم

سؤالات چهار جوابه

1 – فورمول گروپ وظیفوی کاربونیل--- می‌باشد.

الف – ($C=S$) ب – ($C=O$) ج – ($C-OH$) د – ($COOH$)

2 – محصول تعامل الدیهاید با HCN، ----- می‌باشد.

الف – الدیهاید سیانو هایدرین ب– سینوهایدرازین ج – الف و ب هردو

د– هیچکدام

3 – پار اسیت الدیهاید مرکب حلقوی بوده، توسط حرارت به ---تبدیل می گردد.

الف– فارم الدیهاید ب – اسیت الدیهاید ج – اسیتون د– اسیتیک اسید

4 – فورمول $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ -- است.

الف– دای فینایل کیتون ب – نفتالین ج– انتراسین د– فینول

5 – از تجزیهٔ کتلستی کیتون غیر متناظر --- نوع تیزاب عضوی تشکیل می گردد.

الف– دو ب– چهار ج – یک د –سه

6 – $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$ فورمول کیتون......... است.

الف– متناظر ب– غیر متناظر ج – الدیهاید د – اسیتون

7 – نام مرکب $CH_2=CH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$، ...... می‌باشد.

الف– buten 1- al - 1 ب– buten 1- al - 3 ج– 1-propenyl aldyhide د– ب وج هردو

8 – محصول احتراق فارمیک اسید و تیزاب‌های دیگر عضوی عبارت----- است:

الف– CO_2 و H_2O ب– H_2O, CO_2 و الدیهاید ج– $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H+CO_2+H_2O$

د– ب و ج صحیح است.

9 – محصول نهایی تعامل معرف گرینارد و الدیهاید --- است:

الف– الکول دومی و $Mg(OH)X$ ب– الکول اولی و $Mg(OH)X$

ج– الکول سومی و $Mg(OH)X$ د– هیچکدام

10 – سبب فعالیت الدیهایدها ----- می‌باشد.

الف– گروپ کاربونیل ب– داشتن رابطهٔ (π) ج– داشتن H و رابطه (π) در گروپ کاربونیل

د– تمامی فوق

11 –در اخیر نام الدیهاید حرف اخیرe الکان‌های مربوطه به ---- پسوند عوض می گردد:

الف– one ب– al ج– ene د– ol

12 – نام مرکب $C_6H_5-CH_2-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H$ عبارت است از:

الف– فینایل ایتانل ب– فینایل اسیت الدیهاید ج– الف و ب صحیح است

د–بنز الدیهاید

13 – گروپ الکااوکسی عبارت است از:

الف– $R-H$ ب– RO^- ج– $R-O-R$ د– $-O-$

14 – از ارجاع الدیهاید کدام مواد ذیل حاصل می گردد؟

الف– الکان ها ب– الکول‌ها ج– الکول اولی د– کیتون‌ها

سؤالات تشریحی

1 – معادلات ذیل را تکمیل کنید:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H+2KMnO_4+6HCl \longrightarrow$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H+HCN \longrightarrow$$

2 – نامگذاری الدیهاید و کیتون‌های ذیل رابه اساس $IUPAC$ تحریر دارید:

الف– $C_6H_5-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H$ ب– $CH_3-\overset{|}{C}\ \ H-\overset{CH_3\ //\ \ O}{C}-H$ ج– $CH_3-\underset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}-\overset{CH_3\ \ O}{C}-H$

3 – فورمول ساختمانی الدیهایدهای ذیل را تحریر دارید

الف– 3-pentene-2-al ب – 2 - methyl butanal

ج – nitrobenz aldyhide 4 - د– 3,3,3 - tri chloro propanal

4 – $2.464L$ اکسیجن در شرایط STP با 1.44g بخارات یک الدیهاید تعامل نموده است، فورمول مالیکولی الدیهاید مذکور چه خواهد بود؟ (C = 12g/mol، H = 1g/mol O = 16g / mol)

5 – کدام الکول‌ها باید اکسیدی گردند تا مرکبات ذیل تشکیل گردد؟

الف form aldyhide – ب– 2-methyl propanal ج– 2,2 - dimethyl butanal

6 – کدام فورمول‌های ساختمانی را برای کیتون دارای فورمول جمعی $C_5H_{10}O$ تحریر کرده می‌توانید؟ آن‌ها را رسم کنید.

7 – کدام فورمول مالیکولی را کیتون دارا خواهد بود؟ درصورتی که به مقدار $0.2mol$ آن با 22.6g HCN تعامل نموده باشد.

8 – اگر $0.2mol$ کیتون با 35.2g مرکب $NaHSO_3$ تعامل نموده باشد، کتلهٔ مالیکولی کیتون کدام خواهد بود؟ در صورتی که مقدار مرکب حاصل 35.2g می‌باشد. (C = 12g/mol ، H = 1g/mol O = 16g / mol)

فصل دهم

تیزاب‌های عضوی (کاربوکسلیک اسیدها)

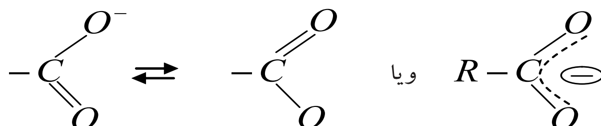


یکی از مشتقات مهم دیگر اکسیجن‌دار مرکبات عضوی عبارت از کاربوکسلیک اسیدهای عضوی بوده که گروپ وظیفوی کاربوکسیل $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH)$ در ترکیب آن‌ها شامل است، این گروپ به نام گروپ وظیفوی تیزاب‌ها نیزیاد می‌شود.

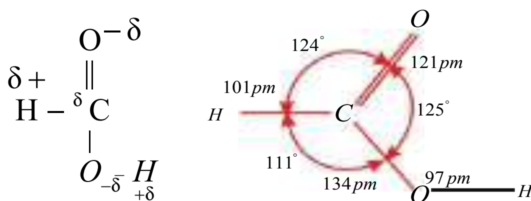
در مورد تیزاب‌های عضوی؛ از قبیل: تیزاب سرکه، تیزاب شیر و غیره آشنایی دارید، جز اساسی شحمیات تیزاب‌های شحمی می‌باشد. در این فصل در مورد تیزاب‌های عضوی معلومات بدست می‌آورید و می‌آموزید که منابع طبیعی تیزاب‌ها کدام اند؟ در کدام موارد زنده‌گی انسان‌ها کاربرد دارند؟ کدام فعالیت کیمیاوی را دارا اند؟ با آموزش این فصل به سؤالات فوق و امثال آن‌ها جواب ارائه خواهید کرد.

۱۰ - ۱: تیزاب‌های عضوی
گروپ کاربوکسیل (Group Carboxylic)

گروپ کاربوکسیل ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$) متشکل از گروپ کاربونیل و هایدروکسیل بوده که اکثر شان به شکل $-COOH$ تحریر می گردد؛ اما رابطه بین اتوم‌های هایدروجن و کاربن درآن هرگز موجود نمی‌باشد. این گروپ می‌تواند به حیث پروتون دهنده (Proton – Donator) عمل نمایند. و به آ یون ($-COO^-$) به نام کاربوکسلات مبدل گردد، در این آیون هردواتوم آکسیجن عین ارزش را دارا اند؛ زیرا الکترون‌های π در آن درحالت ریزوناسس می‌باشد:



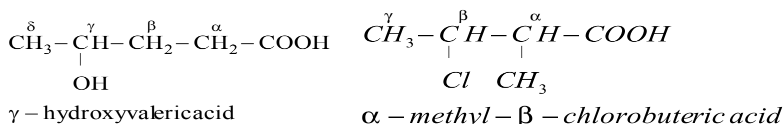
تمام مرکباتی که دارای گروپ کاربوکسیل در ترکیب مالیکولی خود باشند، بنام مرکبات کاربوکسلیک اسید یاد می‌شوند. مشخصات رابطه‌یی درمالیکول فارمیک اسید که در زیر تحریر گردیده است، موجودیت اتوم‌های آکسیجن، هایدروجن و کاربن با الکترونیگاتیویتی مختلف مالیکول آن‌ها را قطبی می‌سازد:



۱۰ –۱ –۱: نامگذاری اسیدهای عضوی
۱– نامگذاری معمولی

نام معمولی تیزاب‌های عضوی از نام لاتینی یا یونانی منابع تیزاب مربوطه گرفته شده است، به طور مثال: *Formicacid* از نام لاتین مورچه (*Formica*) گرفته شده است که ازتقطیر اجساد مورچهٔ سرخ استحصال گردیده است، نام اسیتیک اسید (*aceticacid*) از نام لاتین سرکه (*acetum*) گرفته شده است، نام (*butyricacid*) از نام لاتین مسکه (*butyrum*) و نام *stearic acid* از نام لاتین چربی (*Stear*) گرفته شده است؛ به همین ترتیب تمام نام‌های معمولی به اساس منابع استحصال تیزاب مربوطه گذاشته شده اند.

اگر درهمچو تیزاب‌ها معاوضه‌های مختلف موجود باشند؛ در این صورت کاربن‌ها را از لحاظ رابطه با گروپ کاربوکسیل به حروف یونانی الفا (α)، بیتا (β)، گاما (γ)، دلتا (δ) و غیره علامه گذاری نموده، طوری‌که کاربن مرتبط به گروپ کاربوکسیل به الفا α و غیره مشخص می گردند؛ بطور مثال:

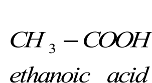


جدول (10 - 1) نام‌های معمولی ده (10) اسید عضوی و منابع آنها

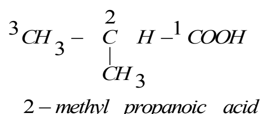
تعداد کاربن	ساختمان	نام معمولی	منابع
1	$HCOOH$	فارمیک اسید	مورچه (لاتین–فارمیکا)
2	CH_3COOH	استیک اسید	سرکه (لاتین–اسیتوم)
3	CH_3-CH_2-COOH	پروپیونیک اسید	شیر، مسکه و پنیر (یونانی– پوین، فت)
4	$CH_3(CH_2)_2COOH$	بویتریک اسید	مسکه (لاتین–بوتیروم)
5	$CH_3(CH_2)_3COOH$	والیریک اسید	ریشهٔ گل سنبل (لاتین–والیر)
6	$CH_3(CH_2)_4COOH$	کپروییک اسید	بزها (لاتین–کاپر)
7	$CH_3(CH_2)_5COOH$	اینان تویک اسید	خوشهٔ پیچک (لاتین–اوینانت)
8	$CH_3(CH_2)_6COOH$	کپریلیک اسید	بزها(لاتین– کاپر)
9	$CH_3(CH_2)_7COOH$	پیلارگونیک اسید	گل شمعدانی (یکنوع نبات افریقایی)
10	$CH_3(CH_2)_8COOH$	کپریک	بزها (لاتنی – کاپر)

۲– نام گذاری تیزاب‌ها به اساس IUPAC

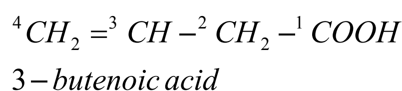
در نامگذاری *IUPAC* زنجیر طویل دارای گروپ کاربوکسیل را دریافت وانتخاب نموده و نمبر گذاری می‌نمایند، نمبرگذاری را از کاربن گروپ کاربوکسیل آغاز می‌نمایند. در نامگذاری اول نمبر کاربن مربوط به معاوضه‌ها و بعداز آن نام معاوضه‌ها را تحریر نموده و در اخیر نام زنجیر طویل حاوی کاربوکسیل را تحریر کرده، طوری‌که حرف e اخیر نام هایدروکاربن مربوطه (الکان، الکین و الکاین) (پساوند *-e*) را به *oic*– تعویض و کلمهٔ اسید (*acid*)را به آن علاوه می‌نمایند؛ به طورمثال:



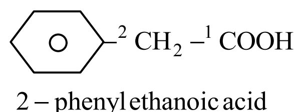
ethanoic acid



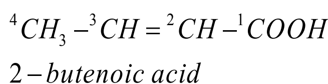
2 – methyl propanoic acid



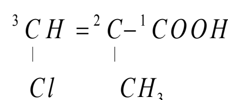
3 – butenoic acid



2 – phenyl ethanoic acid

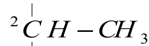


2 – butenoic acid

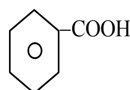


2 – methyl – 3 – chloro propenoic acid

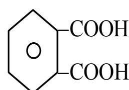
اگر تیزاب‌های عضوی بیشتر از یک گروپ کاربوکسیل در ترکیب مالیکولی خود داشته باشند، در این صورت در اخیر نام هایدروکاربن (الکان، الکین و الکاین) مربوطهٔ شان پسوند های *Trioic, dioic* وغیره ذکر وکلمهٔ اسید به آن علاوه می گردد:

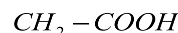
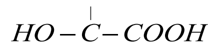
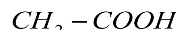

2 – methyl – 1,3 – pro panedioic acid



benzoic acid



1,2 – benzenedi carboxylic aicd
o – phthalic acid

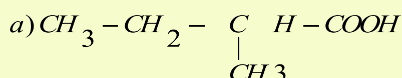




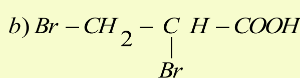
2 – hydroxypropane
1,2,3 – tricarboxylic acid
(citric acid)

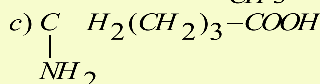


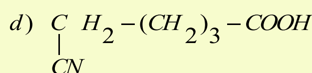
مشق و تمرین نمایید

1 – مرکبات تیزابی ذیل را به طریقهٔ معمولی و سیستماتیک (آیوپک) نامگذاری نمایید:







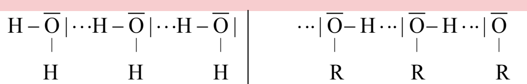


2 - فورمولهای ساختمانی مرکبات تیزابی ذیل راتحریر نمایید:

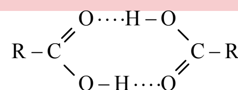
a) 2 – methyl butanoic acid
b) 5 – amino pentanoic acid
c) 2 – methyl – 3 – hydroxy bu tan oic acid
d) 1,5 – pentane dioic acid
e) α – methyl – β – chloropropanoic acid
f) α – oxypropionic acid

۱۰–۱ - ۲: خواص فزیکی تیزاب‌های عضوی

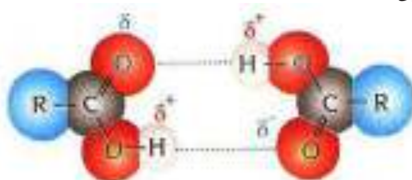
سه مرکب اولی تیزاب‌های هایدروکاربن‌های مشبوع یک قیمته به حالت مایع بی رنگ و دارای بوی تیز اند، تیزاب‌های هایدروکاربن‌های مشبوع یک قیمته که تعداد کاربن شان از 4 - 9 اند، بوی مسکه و روغن بادام را دارا اند. به خاطر بوی گوارای مسکه‌های مصنوعی و شیرینی‌ها، تیزاب‌های مذکور را به آن‌ها علاوه می‌نمایند. تیزاب‌های هایدروکاربن‌های مشبوع که بیشتر از ده اتوم کاربن را دارا اند، بی بو بوده و حالت موم وکریم را دارا اند. تیزاب‌های که از 14–22 اتوم کاربن را در ترکیب مالیکولی خود دارند، در روغن‌های نباتی و حیوانی موجود اند؛ از این سبب به نام تیزاب‌های شحمی یاد می‌شوند. چون درمالیکول‌های تیزاب‌های عضوی بین دومالیکول آن دو رابطهٔ هایدروجنی موجود است؛ لذا قوهٔ جذب بین مالیکول‌های آن‌ها به مقایسه با مرکبات آکسیجن دار دیگر که دارای کتله‌های مشابه باشند، زیاد تر است؛ از این سبب نقطهٔ غلیان شان بلندتر است:



رابطهٔ هایدروجنی در آب　　　　رابطهٔ هایدروجنی در الکول



رابطهٔ هایدروجنی در تیزاب عضوی

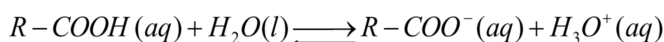


شکل (10 - 1) رابطهٔ هایدروجنی بین دومالیکول تیزاب

جدول (10 - 2) بعضی خواص فزیکی تیزاب‌های عضوی و انحلالیت آن در $25\overset{\circ}{C}$

نام ایوپک	نام معمولی	فورمول	mp(^{o}C)	bp(^{o}C)	انحلالیت آب (g/100mL)
Methanoic acid	Formic acid	HCOOH	8,5	100,5	به هر نسبت
Ethanoic acid	Acetic acid	CH_3COOH	16,6	118	به هر نسبت
Pro panoic acid	Pro pionic acid	CH_3CH_2COOH	–12,5	141	به هر نسبت
Butan oic acid	n–butyric acid	$CH_3(CH_2)_2COOH$	–8	164	به هر نسبت
Pen tan oic acid	n–valeric acid	$CH_3(CH_2)_3COOH$	–19	187	4,97
Hexanoic acid	Caproic acid	$CH_3(CH_2)_4COOH$	–3	205	1,08
Hep tan oic acid	Enanthoic acid	$CH_3(CH_2)_5COOH$	–10,5	223	0,26
Pro penoic acid	Acrylic acid	CH_2=CHCOOH	–13	141	کمتر منحل
benzenecar box – ylic acid	Benzoic acid	C_6H_5COOH	122	250	0,34
2–hydroxy benzoic acid	Salicylic acid	(حلقهٔ بنزن با OH و COOH)	159	211	0,22
Ethanedioi c acid	Oxalic acid	$(COOH)_2$	189	149 –160 قابل تصعید	15,00

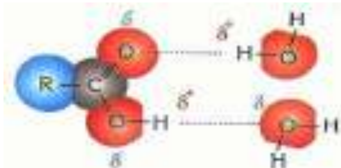
تیزاب‌های عضوی قرار تیوری ارهینوس در آب حل می گردند که درنتیجه تفکیک گردیده ومعادلهٔ تعادل عمومی آن‌ها قرار ذیل است:



$$R-COOH(aq)+H_2O(l) \rightleftharpoons R-COO^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

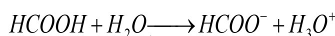
ثابت آیونایزیشن تیزاب‌ها عبارت است از:

$$K_a=\frac{[R-COO^-][H_3O^+]}{[R-COOH]}$$



شکل (10 - 2) رابطهٔ هایدروجنی بین مالیکول‌های آب و تیزاب‌های عضوی

فارمیک اسید نسبت به تمام تیزاب‌های عضوی بلندترین ثابت ایونایزیشن را درا است:



$$HCOOH+H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

formicacid　　　formateion

$$K_a=1.8\cdot10^{-4}$$



فعالیت: حل کنید

pH محلول $0.5molar$ اسیتیک اسید را محاسبه نمایید، در صورتیکه $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ باشد.

۱۰–۱ - ۳: خواص کیمیاوی تیزاب‌های عضوی

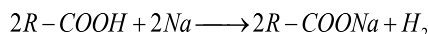
تعاملات تیزاب‌های عضوی که به گروپ تیزابی آن‌ها مربوط است، به دو طریقه صورت می گیرد: یکی این‌که رابطه بین هایدروجن و آکسیجن $(-O-H)$ قطع گردیده و پروتون (H^+) تولید گردد، دیگر این‌که رابطه بین کاربن وآکسیجن $(C-O)$ قطع گردیده و $-OH$ تشکیل می گردد. بعضی وقت تعاملات تعویضی زنجیر هایدروکاربن مشبوع قطع شده و تعاملات جمعی زنجیر هایدروکاربن‌های غیر مشبوع با تیزاب‌ها نیز صورت گرفته می‌تواند:

۱– تعاملات به ارتباط قطع رابطهٔ O–H

اگر اتوم‌هایدروجن گروپ $-COOH$ به شکل ایون H^+ جدا گردد، درنتیجه انیون نمک حاصل می گردد که در ترکیب آن انیون تیزابی موجود بوده و پسوند $-oic$ آنیون تیزابی در انیون آن به پسوند $-ate$ تعویض گردیده و کلمهٔ تیزاب به کلی حذف می‌شود؛ بطور مثال: آیون (CH_3COO^-) به نام استیت یاد می‌شود.

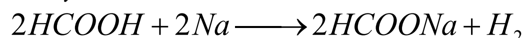
تشکیل نمک

کاربوکسلیک اسیدها با فلزات فعال تعامل نموده، درنتیجه نمک تشکیل و H_2 آزاد می گردد:



$$2R-COOH + 2Na \longrightarrow 2R-COONa + H_2$$

caboxylicacid   salt



$$2HCOOH + 2Na \longrightarrow 2HCOONa + H_2$$

formic acid + sodium ⟶ sodium formate + hydrogen

مثال

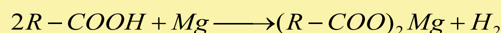
در شرایط ستندرد به مقدار $24g$ یک مونواسید با فلز مگنیزیم تعامل نموده، به مقدار $4.48L$ گاز هایدروجن آزاد گردیده است، فورمول مالیکولی کاربوکسلیک اسید کدام است؟

حل: مقدار مول‌های هایدروجن آزاد شده را دریافت می‌نمایم:

$1molH_2 - 22.4L$

$n - 4.48L \qquad n = \frac{1mol \cdot 4.48L}{22.4L} = 0.2mol$

معادلهٔ تعامل قرار ذیل است:



$$2R-COOH + Mg \longrightarrow (R-COO)_2Mg + H_2$$

$2mol - 1molH_2 \qquad n = \frac{0.2mol \cdot 2mol}{1mol} = 0.4mol$

$n - 0.2mol$

چون $n = \frac{m}{M}$ است؛ پس داریم که:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{24g}{0.4mol}$$
$$M = 60g/mol$$

در این صورت فورمول تیزاب مذکور عبارت است از:

$$C_nH_{2n+1}COOH = 12n + 1\cdot 2n + 1 + 12 + 32 + 1 = 60$$
$$14n = 60 - 46 = 14 \quad n = \frac{14}{14} = 1$$
$$n = 1 \qquad CH_3COOH$$

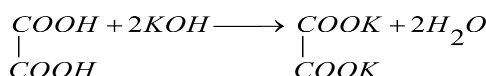
پس فورمول تیزاب عبارت از CH_3COOH است.

تعاملات خنثی سازی تیزاب‌های عضوی

کاربوکسلیک اسیدها مانند تیزاب‌های غیرعضوی با القلی‌ها تعامل نموده، نمک وآب را تشکیل می‌دهند. چون اسیدهای عضوی تیزاب‌های ضیعف اند، تعامل آن‌ها با القلی‌ها، نمک و آب را تشکیل می‌دهند که محلول همین نمک و آب خواص القلی را دارا است؛ زیرا با آب هایدرولیز گردیده، تیزاب ضعیف والقلی قوی را تشکیل می‌دهند:



$$2CH_3COOH + Ba(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ba + 2H_2O$$



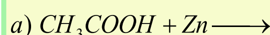
$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2KOH \longrightarrow \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix} + 2H_2O$$

oxalic acid — potassium oxalate

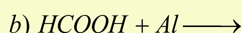


مشق وتمرین کنید

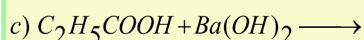
معادلات تعاملات زیر را تکمیل نمایید:



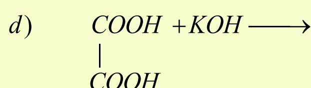
a) $CH_3COOH + Zn \longrightarrow$



b) $HCOOH + Al \longrightarrow$



c) $C_2H_5COOH + Ba(OH)_2 \longrightarrow$



d) $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + KOH \longrightarrow$

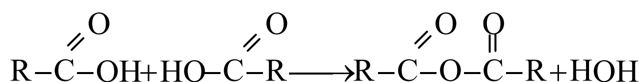
۲- تعاملات تیزاب‌ها به اساس قطع رابطهٔ $C-O$

گروپ $(-OH)$ از گروپ کاربوکسیل $(-COOH)$ جدا می‌ گردد. باقی ماندهٔ آن را $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ به نام اسایل $(acyl)$ یاد می کنند. تجرید گروپ $OH-$ از گروپ کاربوکسیل سبب تولید گروپ‌های مختلف دیگر می گردند.

تشکیل اسید انهایدراید ها

اگر تیزاب عضوی تحت عملیهٔ دی هایدریشن قرار گیرد، اسید آنهایدرایدها تشکیل می گردد،

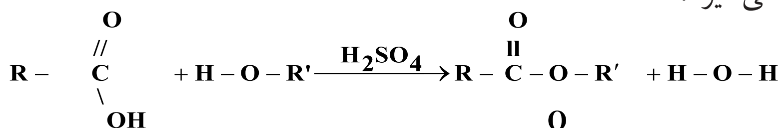
گروپ وظیفوی اسید انهایدراید $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ بوده و در ختم نام تیزاب مربوطه کلمهٔ انهایدراید اضافه می گردد:



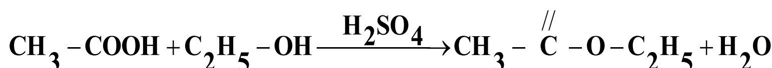
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + HOH$$

ایستریفیکیشن (تشکیل ایستر)

در تعاملات ایستریفیکیشن گروپ OH–اسیدها با H^+ الکول‌ها آب را تشکیل نموده و گروپ اسایل  با گروپ الکوکساید $(R-O-)$ ایسترا تولید می کنند ، این تعامل در موجودیت سلفوریک اسیدبه حیث کتلست صورت می گیرد:



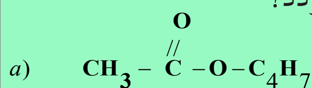
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-O-R' \xrightarrow{H_2SO_4} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' + H-O-H$$



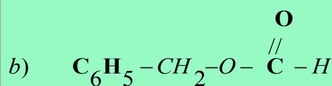
$$CH_3-COOH + C_2H_5-OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 + H_2O$$

فعالیت

کدام اسید و کدام الکول باهم تعامل نمایند تا ایسترهای ذیل تشکیل گردد؟



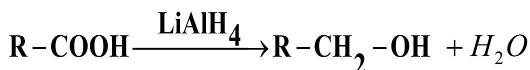
a) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_4H_7$



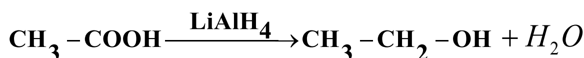
b) $C_6H_5-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

تعاملات ریدکشن تیزاب‌های عضوی

در موجودیت کتلست‌های قوی ازقبیل: $LiAlH_4$ یا $NaBH_4$ گروپ کاربوکسیل تیزاب‌ها ارجاع و به الکول تبدیل می گردد.:



$$R-COOH \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-OH + H_2O$$

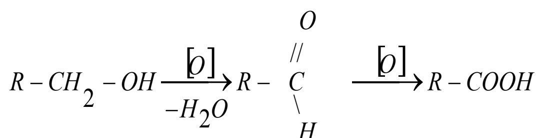


$$CH_3-COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3-CH_2-OH + H_2O$$

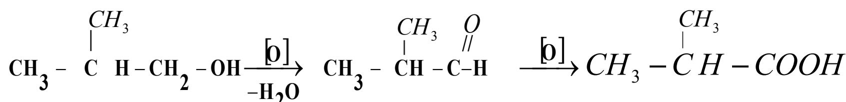
۱۰– ۱ - ۴: استحصال تیزاب‌های عضوی

۱– از اکسیدیشن الکول اولی

اگر الکول اولی اکسیدیشن گردند، الدیهاید و در صورتی که الدیهاید اکسیدیشن گردند، تیزاب عضوی حاصل می گردد، در این تعامل محلول‌های اسید توسط $KMnO_4$ و $K_2Cr_2O_7$ اکسیدی شده ومرکبات مذکور به حیث اکسیدانت‌ها استعمال می گردند:

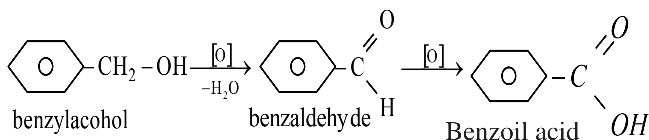


$$R-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-COOH$$



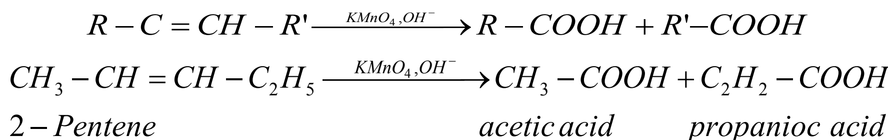
$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-COOH$$

به همین ترتیب در موجودیت مقدار کمی از اکسیدانتهابنزایل الکول به بنزوییک اسید تبدیل می گردد:



۲- استحصال اسیدهای عضوی از اکسیدیشن الکین‌ها

اگرالکین‌ها با محلول القلی گرم $KMnO_4$ یک جاگردند، تعامل اکسیدیشن آن‌ها صورت گرفته، زنجیر الکین ها از قسمت رابطهٔ جفته قطع گردیده و درنتیجه دو مالیکول تیزاب عضوی حاصل می گردد:

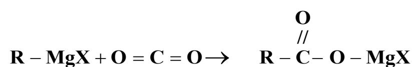


$$R-C=CH-R' \xrightarrow{KMnO_4,OH^-} R-COOH+R'-COOH$$

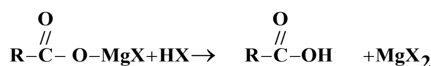
$$\underset{2-Pentene}{CH_3-CH=CH-C_2H_5} \xrightarrow{KMnO_4,OH^-} \underset{acetic\ acid}{CH_3-COOH}+\underset{propanioc\ acid}{C_2H_2-COOH}$$

۳- استحصال اسیدهای عضوی از کاربونیشن معرف گرینارد

یکی از میتودهای خوب استحصال کاربوکسلیک اسیدها عبارت از تعامل معرف گرینارد با کاربن دای اکساید است که معادلهٔ تعامل آن قرار ذیل است:

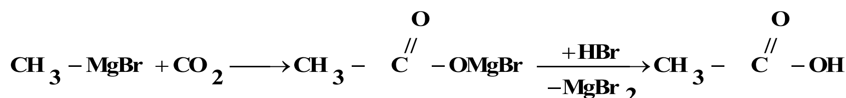


$$R-MgX+O=C=O \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-MgX$$



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-MgX+HX \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \quad +MgX_2$$

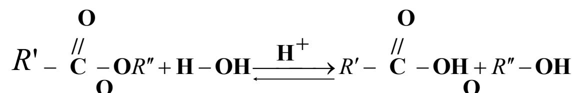
تیزاب سرکه را می‌توان چنین استحصال نمود.



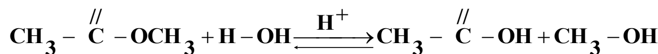
$$CH_3-MgBr+CO_2 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgBr \xrightarrow[-MgBr_2]{+HBr} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

۴- استحصال کاربوکسلیک اسیدها از هایدرولیز مشتقات کاربوکسلیک اسیدها

ایسترها در موجودیت کتلست‌های تیزابی هایدرولیز گردیده، به الکول و تیزاب عضوی پارچه می‌شوند:



$$R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR''+H-OH \xrightarrow{H^+} R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+R''-OH$$



$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3+H-OH \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+CH_3-OH$$



فعالیت

در ذیل مواد تعامل کننده ومحصول تعامل آن‌ها ذکر گردیده است، شما معادلهٔ کیمیاوی و کتلست مواد سریع کنندهٔ تعامل را مشخص ومعادلات تعاملات آن را تحریر نمایید:

a: n-pentanlo ⟶ n-pentanoic acid
b: cyclopentane ⟶ cyclopentanoic acid
c: 1,4 - dibromobutane ⟶ 1,4 - hexanedioic acid
d: ethyl farmate ⟶ farmic acid

۱۰– ۲: بعضی از کاربوکسلیک اسیدهای مهم

۱– فارمیک اسید

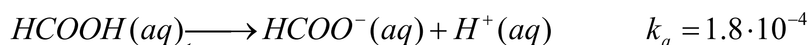
فورمول مشرح فارمیک اسید ($H-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH$) است که ساده‌ترین کاربوکسلیک اسید می‌باشد. درنیش و زهر بسیاری از حشرات وجود دارد، بخصوص در زنبورها و مورچه‌ها موجود است. نام آن هم از نام لاتین مورچه (فارمیکا) گرفته شده است.



شکل (10 - 3) زنبور منبع فارمیک اسید

خواص فزیکی

فارمیک اسید در آب خوبتر حل و در هایدروکاربن‌ها کمتر منحل است، در محلول‌های آبی به آیون‌ها تفکیک می‌گردد:

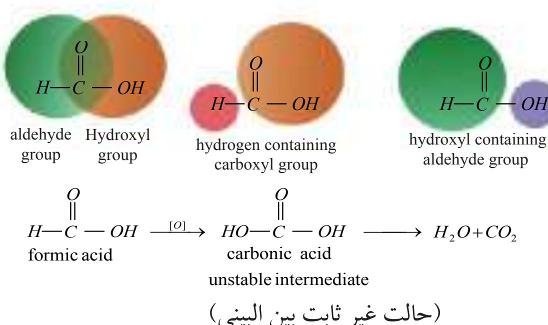


$$HCOOH(aq) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H^+(aq) \qquad k_a = 1.8\cdot10^{-4}$$

فارمیک اسید مایع بی‌رنگ بوده، تند، دود کننده و تخریب کننده می‌باشد ونقطهٔ غلیان $100\,^{\circ}C$ است.

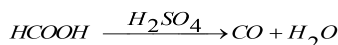
خواص کیمیاوی

اگر به ساختمان فارمیک اسید ($H-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH$)دقت گردد، به آسانی دانسته می‌شود که در حقیقت از دو گروپ وظیفوی یکی هایدرواکسیل (OH) و دیگر کاربونیل ($-\overset{O}{\overset{//}{C}}-$) با هم یکجا شده فورمول فارمیک اسید را تشکیل داده اند، به این اساس فارمیک اسید و نمک‌های آن نظر به تیزاب‌های دیگر کاربوکسلیک و نمک‌های آن به آسانی اکسیدایز می‌گردد. در مرحلهٔ اول کاربونیک اسید ناپایدار حاصل شده و بالاخره به CO_2 و H_2O تجزیه می‌گردد:



(حالت غیر ثابت بین البینی)

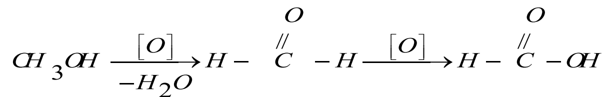
درصورتی که تیزاب گوگرد به حیث کتلست به کاربرده شود، درحرارت پایین به CO و آب تجزیه می‌گردد:



$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

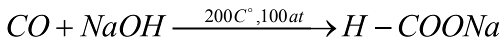
استحصال فارمیک اسید

1 – فارمیک اسید را زیادتر از اکسیدیشن فارم الدیهاید بدست می‌آورند:

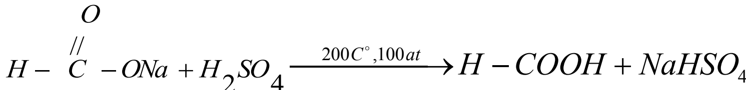


$$CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} H-\overset{O}{\overset{//}{C}}-H \xrightarrow{[O]} H-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH$$

2 – در صنعت ابتدا نمک فارمیک اسید را از تعامل CO و $NaOH$ در فشار و حرارت بلند بدست می آورند؛ سپس این نمک را با H_3PO_4 یا H_2SO_4 تعامل می‌دهد، درنتیجه فارمیک اسید حاصل می گردد:

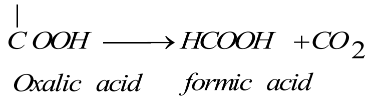


$$CO + NaOH \xrightarrow{200C^{\circ},100at} H-COONa$$



$$H-\overset{O}{\overset{//}{C}}-ONa + H_2SO_4 \xrightarrow{200C^{\circ},100at} H-COOH + NaHSO_4$$

3 - در لابراتوارها فارمیک اسید را از حرارت دادن محلول آبی اگزالیک اسید در موجودیت گلیسرین به دست می‌آورند:



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow HCOOH + CO_2$$

Oxalic acid   formic acid

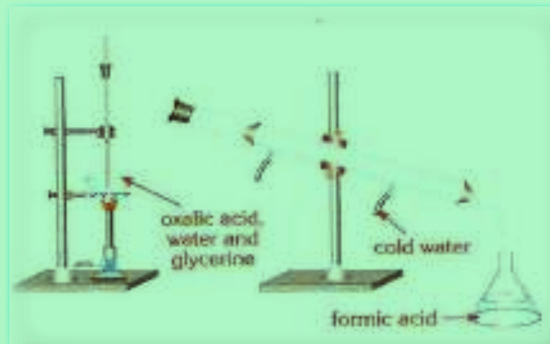


فعالیت

استحصال فارمیک اسید

مواد وسامان مورد ضرورت: بالون، ترمامتر، کاندنسر استیند مع پایه‌ها، ایرلین مایر، اگزالیک اسید، گلیسیرین وآب

طرزالعمل: یک مقدار معین محلول اگزالیک اسید را در یک بالون انداخته، آن را قرار شکل (10 - 4) دراستیند محکم نمایید، دهن بالون را توسط سرپوش کارکی دوسوراخه بسته نمایید، در یک سوراخ سرپوش ترمامتر ودر دیگر آن نل زانوخم را قرار داده و این نل را به کاندنسر وصل سازید، در نل خروجی کاندنسر ایرلین مایررا به خاطر جمع آوری محصول تعامل قرار دهید؛ سپس محتویات داخل بالون را حرار ت دهید، مشاهدات تانرا تحریر داشته معادلهٔ تعامل را تحریر دارید.



شکل (10 - 4) استحصال فارمیک اسید

مورد استعمال فارمیک اسید

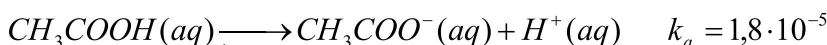
فارمیک اسید مانند الدیهایدها خواص ضد عفونی خوبی را دارا است، یک مقدار آن در عسل موجود بوده که از گنده شدن و خراب شدن آن جلوگیری می کند. از فارمیک اسید در نگهبانی اجساد حیوانی و در دباغی (چرم گری) استفاده به عمل می‌آورند. به صورت عموم فارمیک اسید به حیث مواد اولیۀ تولید کودها، را بر و پلاستیک به کاربرده می‌شود.نمک کلسیمی فارمیک اسید نرم کنندۀ خوب آب‌های سخت می‌باشد.

۲– استیک اسید

فورمول مشرح استیک اسید $CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH$ است که یکی از اسیدهای مهم عضوی بوده، در سرکه به غلظت %6 – 4 موجود است، ذایقه و بوی سرکه را داشته نام آن نیز از نام لاتین سرکه (*acetum*) گرفته شده است، در $16C^{\circ}$ حالت جامد را دارا بوده وبه شکل یخ ظاهر می گردد؛ ازین سبب تیزاب جامد سرکه به نام ایتانوییک اسید جامد یاد می گردد.

خواص فزیکی

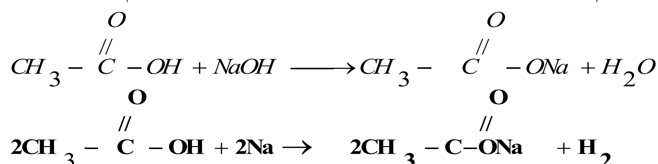
تیزاب خالص سرکه کرستل‌های بیرنگ داشته، در درجۀ حرارت $16.7C^{\circ}$ ذوب و در درجۀ حرارت $118C^{\circ}$ غلیان می‌نماید. در آب حل شده، درجۀ آیونایزیشن آن بسیار پایین است که در حدود %3 است:



$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq)+H^+(aq) \qquad k_a=1,8\cdot 10^{-5}$$

خواص کیمیاوی

استیک اسید مانند دیگر اسیدهای عضوی خواص تیزابی را نشان داده، با فلزات و القلی‌ها تعامل نموده نمک را تشکیل میدهد؛ به طورمثال: با سودیم قرار معادلۀ ذیل تعامل نموده نمک سودیم استیات را تشکیل می‌دهند:

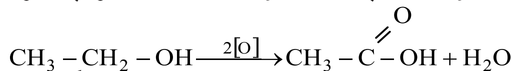


$$CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH+NaOH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-ONa+H_2O$$

$$\mathbf{2CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH+2Na \rightarrow 2CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-ONa+H_2}$$

استحصال استیک اسید

1 – استیک اسید را میتوان از اکسیدیشن کتلستی ایتانول در موجودیت انزایم به دست آورد: تیزاب سرکه را از سرکۀ آب میوۀ، انگور و سیب تهیه نموده که آن را تیزاب سرکۀ طبیعی یاد می‌نمایند:



$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{2[O]} CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH+H_2O$$

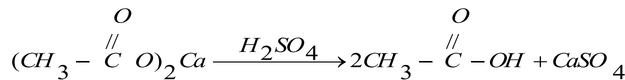
2 - تیزاب سرکه بر خلاف فارمیک اسید به آسانی اکسیدایز نمی گردد؛ بنابراین نمک‌ها استیات را با H_2SO_4 تعامل داده، استیک اسید را استحصال می‌نمایند . در سابق استیک اسید را از چوب قسمی بدست می‌آوردند که چوب را در غیاب هوا به مایع تبدیل می‌نمودند، استیک اسید موجود در مایع چوب را توسط CaO به $(CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}-O)_2Ca$ تبدیل نموده وبعداز آن جدا می‌نمودند، نمک استیات را

توسط حرارت قرار شکل ذیل به استیتک اسید مبدل می‌ساختند:



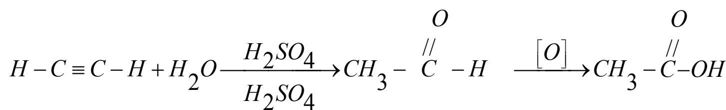
شکل (10 - 5) استحصال استیتک اسید از حرارت دادن سودیم استیات

در این تعامل میتانول و استون نیز تولید شده که آن را تبخیر نموده با علاوه کردن H_2SO_4 تیزاب سرکه 99.5% خالص را تهیه می‌نمایند:



$$(CH_3-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}\ O)_2Ca \xrightarrow{H_2SO_4} 2CH_3-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-OH + CaSO_4$$

3 - در صنعت تیزاب سرکه را با علاوه کردن آب بالای استیلین که در نتیجه استیلین اکسیدایز می‌گردد، استحصال می‌نمایند:



$$H-C\equiv C-H+H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2SO_4} CH_3-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-H \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-OH$$



مشق وتمرین کنید

در شرایط ستندرد چقدر گاز هایدروجن از تعامل 150 گرام محلول % 18 استیتک اسید با مگنیزیم حاصل خواهد شد؟

مورد استعمال تیزاب سرکه

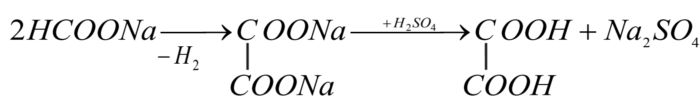
تیزاب سرکه محلل خوب موم‌ها، صمغ و تیل است. از نمک‌های آن مرکبات با ارزش عضوی حاصل می‌گردد؛ بطور مثال: متان را از نمک سودیم استیت و استون را از کلسیم استیت استحصال می‌نمایند. المونیم استیت برای جلا دار ساختن رنگ، برای جلای کاغذ، تکه‌ها و در دوا سازی به حیث انتی سپتیک و دواهای ضد اسهال بکار میبرند. سلولوز استیت که یکی از مشتقات تیزاب سرکه است، برای ساختن لاک، شیشهٔ ناشکن، جلای رنگ‌های روغنی و در ساختن تارها مورد استفاده قرارمی‌گیرد. به همین ترتیب استیتک اسید مواد اولیه ساختن رابر است.

۳– اگزالیک اسید (*Oxalic acid*)

اگزالیک اسید در برگ‌های تنباکو، ترشک، بادنجان رومی، نعناع و مارچوبه پیدا می‌شود. نام آن هم از نام لاتین ترشک (بادنجان رومی) (*Oxolis*) گرفته شده است.

اگزالیک اسید مادهٔ جامد بلوری سفید بوده، در $175C^{\circ}$ تصعید می‌نماید.

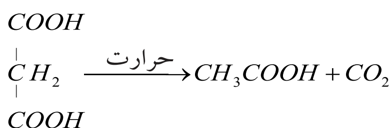
این مرکب مادهٔ زهری بوده و نمک کلسیمی آن در گرده‌ها ترسب می‌نماید. از نگاه خواص کیمیاوی فعال‌ترین تیزاب‌های عضوی دو قیمته می‌باشد.این مرکب را از حرارت دادن سودیم فارمیت حاصل می‌دارند:



$$2HCOONa \xrightarrow[-H_2]{} \underset{COONa}{\underset{|}{COONa}} \xrightarrow{+H_2SO_4} \underset{COOH}{\underset{|}{COOH}} + Na_2SO_4$$

۴- ملونیک اسید $(Malonic acid)$

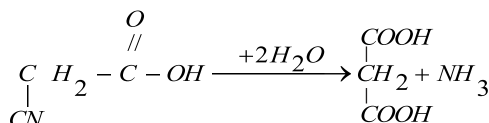
بار اول ملونیک اسید را از اکسیدیشن ملیک اسید (اسید سیب $\underset{OH}{HOOC-\overset{|}{CH}-COOH}$) بدست آورده؛ از این سبب نام آن هم از آن مشتق گردیده است، این مرکب مایع بی‌رنگ بوده و در $136C^{\circ}$ به جوش می‌آید. در آب و الکول حل شده و از حرارت دادن آن بالاتر از $140C^{\circ}$ اسیتک اسید حاصل می‌گردد:



$$\underset{COOH}{\underset{|}{\overset{COOH}{\overset{|}{CH_2}}}} \xrightarrow{\text{حرارت}} CH_3COOH + CO_2$$

ملونیک اسید   اسیتک اسید

اگر سیانو اسیتک اسیدهایدرولایز گردد ملونیک اسید حاصل می‌گردد:



$$\underset{CN}{\underset{|}{C}}H_2 - \overset{O}{\overset{//}{C}} - OH \xrightarrow{+2H_2O} \underset{COOH}{\underset{|}{\overset{COOH}{\overset{|}{CH_2}}}} + NH_3$$

۵ – تیزاب‌های شحمی

اولین مرکب اسید شحمی بیوتاریک اسید است که دارای چهار کاربن بوده و فورمول آن (C_3H_7-COOH) می باشد. اسیدهای شحمی به اسیدهای مشبوع وغیر مشبوع تقسیم شده اند.

الف- تیزاب‌های شحمی مشبوع

۱- پالمتیک اسید $(C_{15}H_{31}-COOH)$

مادهٔ جامد بلوری سفید با درجهٔ ذوبان $36C^{\circ}$ می‌باشد. از شحمیات حیوانی و تیل نباتی بدست می‌آیند. در آب غیر منحل و در الکول و ایتر حل می‌گردد.



شکل (10 - 6) شمع مخلوط ستیاریک اسید و پالمتیک اسید ، ناریال منبع پالمتیک اسید

۲– ستیاریک اسید $(C_{17}H_{35}-COOH)$

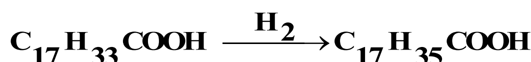
ستیاریک اسید (Stearic acid) جامد کرستلی است که درجهٔ ذوبان آن $70C^{\circ}$ بوده، در الکول گرم و ایتر عادی حل می گردد، یکی از تیزاب‌های معمولی شحمی است. درگلیسرایدها ی شحمی حیوانی و نباتی موجوداست. پالمتیک اسید و ستیاریک اسید را باهم به شکل جامد مخلوط نموده شمع را به دست می آورند.

ب– تیزاب‌های شحمی غیر مشبوع

در مالیکول‌های شحمیات بین اتوم‌های کاربن – کاربن رابطه دوگانه موجود بوده، این نوع شحمیات حالت مایع را دارا است که نسبت به شحمیات مشبوع غیر ثابت اند ودر اثر هایدروجنیشن به موم یا جامد تبدیل می گردند، این نوع شحمیات از اسیدهای شحمی غیر مشبوع به دست می‌آیند که در ذیل مطالعه می گردد:

اولیئیک اسید $(C_{17}H_{33}-COOH)$

اولیئیک اسید بطور خالص به شکل گلیسیرایدها در تیل‌های زیتون، بادام، پنبه دانه و گل آفتاب پرست یافت می‌شود وبه حالت مایع: بی‌رنگ، بی بو و بی ذایقه بوده که به $-13C^{\circ}$ ذوب می گردد. $\frac{1}{3}$ حصهٔ تمامی تیزاب‌های شحمی که در شیر گاو، رنگ‌ها، مواد شستشو و غیره را تشکیل داده است، از ارجاع ستیاریک اسید حاصل می گردند:



$$C_{17}H_{33}COOH \xrightarrow{H_2} C_{17}H_{35}COOH$$



خلاصهٔ فصل دهم

• یکی از مشتقات مهم دیگر اکسیجن‌دار هایدروکاربن عبارت از تیزاب‌ها یا کاربوکسلیک اسیدهای عضوی بوده که گروپ وظیفوی کاربوکسیل $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH)$ در ترکیب آن‌ها شامل است.

• در نامگذاری *IUPAC* تیزاب‌ها، زنجیر طویل دارای گروپ کاربوکسیل را در یافت وانتخاب نموده و نمبر گذاری می‌نمایند، نمبرگذاری را از کاربن گروپ کاربوکسیل آغاز می‌نمایند. در نامگذاری اول نمبر کاربن مربوط به معاوضه‌ها و بعداز آن نام معاوضه‌ها را تحریر نموده و در اخیر نام زنجیر طویل حاوی کاربوکسیل را تحریر نموده، طوری که حرف e اخیر نام هایدروکاربن مربوطه (الکان، الکین و الکاین) را به *oic*–تعویض و کلمهٔ اسید (*acid*) را به آن علاوه می‌نمایند.

• سه مرکب اولی تیزاب‌های هایدروکاربن‌های مشبوع یک قیمته به حالت مایع بی رنگ و دارای بوی تیز اند، تیزاب‌های هایدروکاربن‌های مشبوع یک قیمته که تعداد کاربن شان از 4 - 9 اند بوی مسکه و روغن بادام را دارا اند از این سبب در مسکه‌های مصنوعی علاوه می گردند.

• تعاملات تیزاب‌های عضوی که به گروپ تیزابی آن‌ها مربوط است، به دو طریقه صورت می گیرد، یکی این که رابطه بین هایدروجن و آکسیجن $(-O-H)$ قطع گردیده و پروتون (H^{+}) تولید گردد، دیگر این که رابطه بین کاربن وآکسیجن $(C-O)$ قطع گردیده و $OH-$ تشکیل می گردد.

• کاربوکسلیک اسیدها مانند تیزاب‌های غیرعضوی با القلی‌ها تعامل نموده، نمک وآب را تشکیل می‌دهند.

• در تعاملات ایستریفیکیشن گروپ $OH-$ اسیدها با H^{+} الکول‌ها آب را تشکیل نموده و گروپ اسایل $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ با گروپ الکاکساید $(R-O-)$ ایستررا تولید می کنند.

• اگر الکول اولی اکسیدیشن گردند، الدیهاید و در صورتی که الدیهاید اکسیدیشن گردند، تیزاب عضوی حاصل می گردد.

• تیزاب‌های عضوی مشهور عبارت اند از: فارمیک اسید، استیک اسید، اگزالیک اسید، ملونیک اسید، پالمتیک اسید، ستیاریک اسید و اولیئیک اسید است.

• فارمیک اسید؛ مانند: الدیهایدها خواص ضد عفونی کننده خوبی را دارا است، یک مقدار آن در عسل موجود بوده که از گنده شدن و خراب شدن آن جلوگیری می کند.

• تیزاب سرکه محلل خوب موم‌ها، صمغ و تیل است، از نمک‌های آن مرکبات با ارزش عضوی حاصل می گردد

• اولین مرکب اسید شحمی بیوتاریک اسید است که دارای چهار کاربن بوده و فورمول آن (C_4H_7-COOH) است. اسیدهای شحمی به اسیدهای مشبوع وغیر مشبوع تقسیم شده اند.

سؤالات فصل دهم

سؤالات چهار جوابه

1 - رابطهٔ هایدروجن در بین مالیکول تیزاب‌های عضوی نظر به الکول‌ها --- است.

الف- مستحکم ب -سست ج- یک سان د - هیچکدام

2 - فورمول پالمتیک اسید ---- است.

الف- $C_{15}H_{31}COOH$ ب- C_3H_7COOH ج- $C_{17}H_{35}COOH$ د- $C_{17}H_{33}COOH$

3 - کدام فورمول کاربوکسلیک اسید ذیل را خواهد داشت که در ترکیب آن 40.68% کاربن، 54.234% آکسیجن و 5.06% هایدروجن باشد.

الف - $HCOOH$ ب- CH_3COOH ج- $HOOC(CH_2)_2COOH$ د- $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

4 - نام درست مرکب $\begin{matrix} CH_3 - & CH & - & CH & - & CH & - COOH \\ & | & & | & & | & \\ & CH_3 & & NH_2 & & OH & \end{matrix}$ عبارت است از:

الف- $1,2-dihydroxy-3-a\min o-4-methylpen\tan ol$

ب- $2-hydroxy-3-amino-4-methylpentanoicacide$

ج- $1-hydroxy-2-amino-3-methylpentanoicacide$

د- $1,2-dihydroxy-3-amino-4-methylpentanoicacide$

5 - محلول $10^{-2}m$ فارمیک اسید دارای کدام pH خواهد بود؟ $K_a=10^{-4}$

الف - 2 ب- 3 ج- 4 د - 5

6 - کدام یک از مرکبات ذیل دارای نقطهٔ غلیان بلند خواهد بود؟

الف- $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ب- CH_3COOH ج- CH_3CH_2COOH

د- $HOOC-CH_2CH_2CH_3COOH$

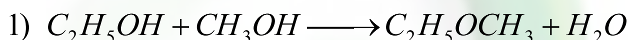
7 - کدام یکی از مرکبات ذیل کیتو اسید است؟

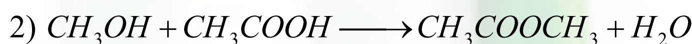
الف- $HO-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=OOH$ ب- $O=\underset{\underset{H}{|}}{C}-OH$ ج- $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ د- هیچکدام

8 - کدام کمیت ذیل کتلهٔ مالیکولی ایستر را نشان میدهد؟ در صورتی که در تشکیل آن به مقدار 60g کاربوکسلیک اسید و 46g الکول تعامل نموده باشد.

الف- 60 ب - 124 ج- 106 د- 88

9 - کدام یکی از تعاملات ذیل نوع ایستریفیکیشن است؟


1) $C_2H_5OH+CH_3OH\longrightarrow C_2H_5OCH_3+H_2O$


2) $CH_3OH+CH_3COOH\longrightarrow CH_3COOCH_3+H_2O$


3) $KOH+HCOOH\longrightarrow HCOOK+H_2O$

الف - تعامل 1 ب- تعامل 2 ج- تعامل 3و 1 د- هیچکدام

10 - فورمول *2.2-di methyl propanioc acid* عبارت از ---- است:

الف- $(CH_3)_2CH-\overset{\overset{O}{//}}{C}-OH$ ب- $(CH_3)_2CCOOH$ ج- $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-COOH$ د- $(CH_3)_3C-COOH$

11 - نام مرکبی دارای فورمول $HO-\underset{\underset{CH_2-COOH}{|}}{\overset{\overset{CH_2-COOH}{|}}{C}}-COOH$ عبارت است از:

الف- ستیاریک اسید ب- ستریک اسید ج- ادیپیک اسید د - هیچکدام

سؤالات تشریحی

1 - نام، فورمول و تمام ایزومیری کاربوکسلیک اسید دارای فورمول جمعی $C_5H_{10}O_2$ را تحریر دارید.

2 - فورمول عمومی کاربوکسلیک اسیدها کدام است؟ فرق بین کاربوکسلیک اسیدها، الدیهایدها و کیتون هارا تحریر دارید.

3 - نام $IUPAC$ تیزاب‌های ذیل را با فورمول آن‌ها تحریر دارید:

الف- $Oxalic\ acide$ ب- $Adipic\ acide$ ج - $Malonic\ acide$

4 - معادلهٔ تعامل بنزوئیک اسید را بامواد ذیل تحریر دارید:

الف- Na ب- Ca ج- CH_3-OH د- Br_2

5 - فورمول‌های مالیکولی و مشرح اسیدهای عضوی ذیل را تحریر دارید:

الف- $2-oxypropanoicacide$ ب- $2,3-\dim ethylbu\tan oicacide$

ج- $2-a\min o-4-bromopen\tan oicacide$

6 - اسیدهای شحمی چیست؟ چرا به این نام یاد می‌شوند؟ تشریحات لازمه ارائه بدارید.

7 - کدام یکی از تیزاب‌های ذیل نوع تیزاب‌های شحمی اند؟ معلومات دهید.

الف- CH_3COOH ب- C_2H_5COOH ج- C_3H_7COOH د- $C_{15}H_{31}COOH$

8 - در ترکیب تیزاب یک اساسهٔ کاربوکسلیک اسید 55.8% کاربن، 7% هایدروجن و 37.2% آکسیجن شامل است، فورمول این تیزاب را تحریر دارید.

9 - توضیح دهید که چرا کاربوکسلیک اسیدها درآب نسبت به الکول‌ها بیشتر حل می گردد؟

10 - اسیدهای ذیل را به اساس $IUPAC$ نامگذاری نمایید:

الف_ $CH_3CH=CH-CH_2-COOH$

ب_ $HOOC-CH(CH_3)-CH_2-CH_2COOH$

ج- $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-COOH$

د_ $CH_3-CH(CN)-CH=CH-COOH$

فصل یازدهم

امین‌ها Amines

علاوه از مشتقات اکسیجنی هایدروکاربن‌ها، مشتقات دیگر این مرکبات نیز موجود است که از جمله مشتقات نایتروجنی آن‌ها است، در پهلوی مشتقات نایتروجن‌دار هایدروکاربن‌ها یک نوع آن‌ها امین‌ها بوده و به نام مشتقات امونیایی (*ammonia*) نیزیاد می‌شوند، یعنی یک یا دو ویا سه اتوم‌هایدروجن NH_3 را گروپ‌های هایدروکاربن‌ها تعویض نموده و یا این‌که یک یا چندین اتوم‌هایدروجن هایدروکاربن‌ها توسط گروپ امین تعویض گردیده باشند. در این فصل راجع به امین‌ها معلومات حاصل نموده و می‌آموزید که امین‌ها کدام نوع مرکبات بوده و دارای کدام خواص اند؟ چطور میتوان آن را استحصال نمود و منابع طبیعِی آن‌ها کدام مواد است؟ در کدام عرصه‌های حیاتی و صنعتی به کار می‌روند؟

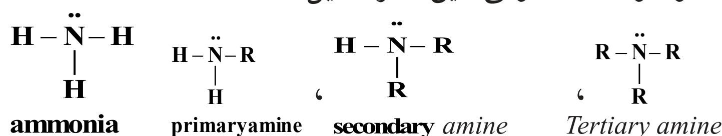
۱۱–۱: ساختمان و صنف بندی امین‌ها

گروپ وظیفوی امین‌ها NH_2 – بوده که به نام گروپ امینو (*Amino*) یاد می‌شود. نایتروجن این گروپ حالت SP^3 هایبرید را دارا بوده که به یک یا چند اتوم کاربن در ارتباط می‌باشد، در صورتیکه با چندین معاوضه‌های عضوی رابطه داشته باشد، نوعیت امین‌ها را تعیین نموده وبه نام‌های امین اولی، دومی وسومی یاد می‌شوند:

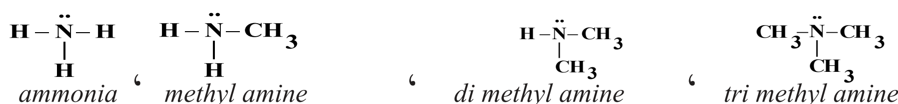
امین‌های اولی عبارت از امین‌های اند که نایتروجن امونیا بایک اتوم کاربن هایدروکاربن‌ها مرتبط است.

امین‌های دومی عبارت از امین‌های اند که اتوم ناتیروجن امونیا با دو گروپ هایدروکاربن ارتباط داشته باشد.

امین‌های سومی عبارت از امین‌های اند که اتوم نایتروجن امونیا با سه گروپ هایدروکاربن‌ها مرتبط است. فورمول‌های عمومی امین‌ها قرار ذیل است:



R – میتواند بقیهٔ الکایل و یا ارایل باشد. مثال انواع امین‌ها قرار ذیل است:





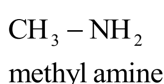
شکل (11 - 1) مودل امونیا، امین اولی، دومی و سومی (ازچپ به راست)

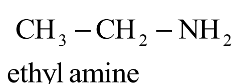


شکل (10 - 2) ساختمان امونیا

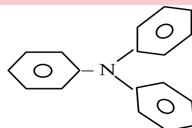
رادیکال‌های عضوی که در ساختمان امین‌ها با اتوم نایتروجن رابطه دارند، دارای ساختمان نزدیک به چهار وجهی بوده؛ زیرا زاویهٔ چهار وجهی 109.5^0 و امونیا 107.3^0 است. مالیکول امین‌ها ساختمان هندسی هرم (*pyramid*) را دارا می‌باشد:

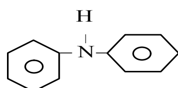
اگر گروپ امین اتوم‌های هایدروجن اتوم‌های کاربن زنجیر هایدروکاربن‌های مشبوع یا غیر مشبوع راتعویض نموده باشد، این نوع امین‌ها را به نام امین‌های الیفاتیکی و اگر به حلقه ارومات ارتباط داشته باشد، به نام امین‌های ارومانیکی یاد می‌شود.

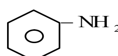












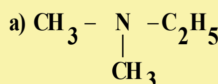
tri phenyl amine   di phenyl amine   phenyl amine (aniline)

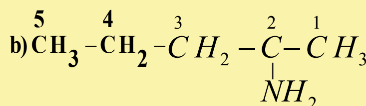
مثال: فورمول ساختمانی مرکبات ذیل را تحریر دارید:

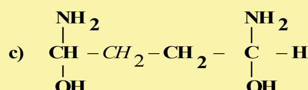
a- di methyl ethyl amine   *b- 2- amino pentane*

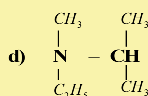
c- 1.4- di amino- 1.4-butanediol   *d- methyl ethyl iso propyl amine*

حل:









معلومات اضافی

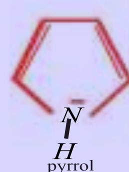
امین‌های هترو سکلیک هم موجوداست که در حلقه‌های کاربنی شامل بوده و مرکبات مهم اند این‌ها عبارت اند از پایرولیدین، پایریدن و پایرول‌ها می‌باشند که فورمول‌های ساختمانی آن‌ها قرار ذیل است:



pyrolidine

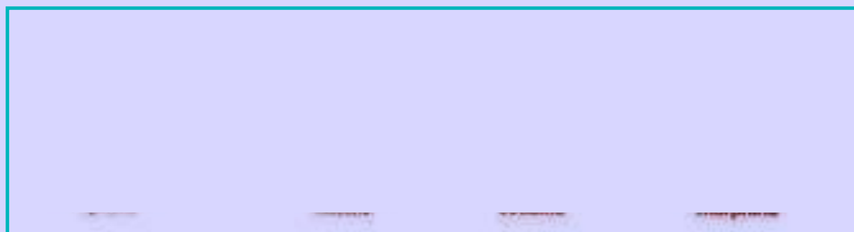


pyridine



pyrrol

مورفین، کوکایین ونیکوتین نوع امین‌ها است که در کوکنار و تنباکو موجود بوده وفورمول ساختمانی آن‌ها قرار ذیل است:



درحدود 500 نوع الکالوئید (Alkaloide) مهم بیالوجیکی شناخته شده است که مورفین الکالوئید اصلی موجود در تریاک است.الکالوئید مرکب نایتروجن‌دار القلی است؛ این مرکب درسال‌های قدیم برای تسکین دردبه کار می‌رفت ومادهٔ مسکن ساده است که بدون بیهوشی درد مریض راتسکین میدهد. در جریان جنگ‌های داخلی امریکا برای تسکین درد مجروحان از مورفین استفاده می‌نمودند. مورفین عوارض جانبی داشته، فشار خون را پایین آورده و سبب مرگ مریضان می گردد

وهم باعث اعتیاد می گردد؛ ازاین سبب غرض تنقیص عوارض جانبی آن هیرویین را از آن استحصال نموده اند که هیرویین عوارض جانبی کم داشته؛ اما معتاد کنندهٔ خطرناک است که ترک کردن آن برای معتادین مشکل است. کوکایین و غیره مواد نشه اور همه مرکبات نایتروجن دار اند.



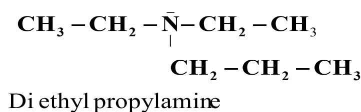
شکل (11 - 3) کوکنار منبع مورفین و هیرویین

۱۱–۱– ۱: نامگذاری امین‌ها

طوری‌که در دروس گذشته ارائه شد، امین‌ها برحسب تعداد اتوم‌های کاربن و رابطهٔ آن‌ها به اتوم نایتروجن، به سه دسته تقسیم شده اند:

امین اولی ($R-NH_2$)، امین دومی ($R-\bar{N}(H)-R$) و امین سومی ($R-\bar{N}(R)-R$) میباشند. نوع چهارم آیون‌ها به شکل آیون چهاروجهی $\left[(R)_4\overset{+}{N}\right]$ است که مثال آن را می‌توان تترا میتایل امونیم ($\left[(CH_3)_4\overset{+}{N}\right]$) (Tetramethyl amonium) ارائه کرد. بقیه R می تواند الفاتیک، سکلیک، ویا اروماتیک باشند.

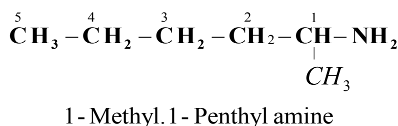
درنام گذاری امین‌ها بقیه‌های متوصل شده به نایتروجن با پسوندهای yl در آغاز نام با درنظرداشت تقدم حرف اول نام شان از الفبای انگلیسی ذکر گردیده و به تعقیب آن کلمه امین (amine) علاوه می گردد؛ به طورمثال: نام مرکبی دارای فورمول جمعی $(C_2H_5)_2N-C_3H_7$ که فورمول مشرح آن قرار ذیل می‌باشد، چنین تحریر می گردد:



$$CH_3-CH_2-\bar{N}(-CH_2-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$$

Di ethyl propylamine

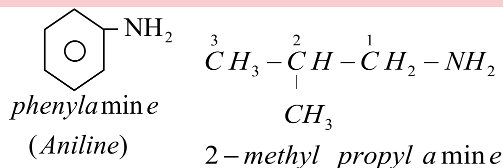
دربعضی از موارد در نامگذاری امین‌ها می‌توان نمبر گذاری اتوم‌های کاربن مالیکول مرکبات را عملی کرد؛ به طور مثال:



$$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H(CH_3)-NH_2$$

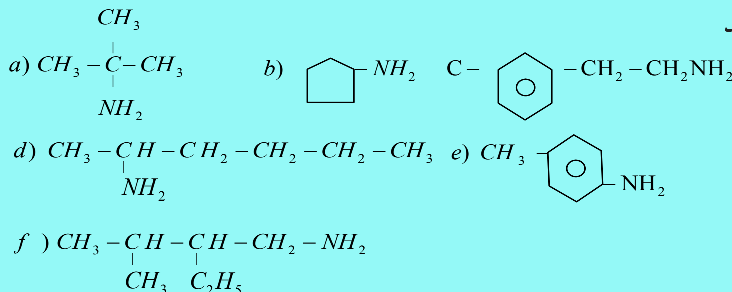
1 - Methyl.1 - Penthyl amine

امین‌های اولی را به دو طریقه در سیستم *IUPAC* نام‌گذاری می‌کنند که عبارت از الکایل امین (*alkyl*amine) امینو الکان (alkaneamine) می‌باشد؛ به طور مثال:

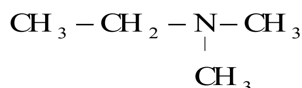


خود را آزمایش کنید

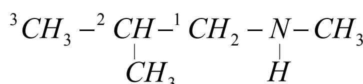
مرکبات زیر را نام گذاری نمایید



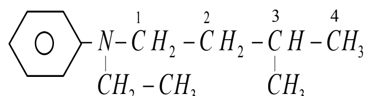
امین‌های دومی وسومی را طوری نام گذاری می‌نمایند که زنجیر طویل الکایل رابه حیث زنجیر اصلی الکایل قبول نموده و دیگر بقیه‌ها را به حیث معاوضه‌هایِ نصب شده به نایتروجن قبول می‌نمایند و طوری نام‌گذاری می گردند که سمبول نایتروجن(N) را قبل از ذکر نام معاوضه‌ها تحریر و بین سمبول نایتروجن و معاوضه‌ها علامهٔ(–) را تحریر می‌نمایند. در صورتی که معاوضه‌ها هر دو یکسان باشد؛ در این صورت $N-N$ کلمه دای که به معنی دو است، قبل از نام معاوضه‌ها ذکر می گردد، اگر زنجیر طویل بدون معاوضه‌ها باشد به نام الکان یاد شده و حرف e آن به کلمهٔ $amine$ تعویض می گردد، در صورتی که زنجیر طویل (اصلی) دارای معاوضه‌ها، یعنی منشعب باشد، زنجیر طویل هایدروکاربن مربوطه نمبرگذاری گردیده و نمبرگذاری از کاربن دارندهٔ گروپ امین ($amine$) آغاز می‌شود، قبل از ذکر نام هایدروکاربن و کلمه امین معاوضه‌ها و نمبر کاربن مربوطه آن تحریر می گردد؛ بطور مثال:



N – N – dimethyl ethan amine



N – methyl– 2 – methylpropanamine



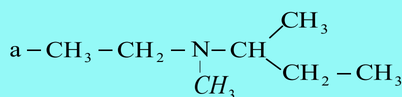
N – ethyl – N – phenyl – 3 – methyl butanamine

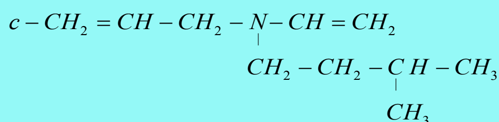


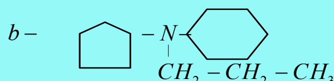
N – N – diethylamamine

خود را آزمایش کنید

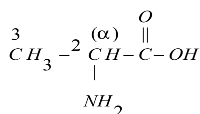
مرکبات زیر را نام گذاری نمایید:



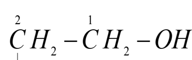




اگر گروپ $-NH_2$ با گروپ‌های وظیفه‌یی دیگر؛ مانند: گروپ وظیفه‌یی الکول‌ها، الدیهایدها، اسیدها و غیره در عین مرکب هایدروکاربن شامل باشد، درآن صورت نام این گروپ در نامگذاری با ذکر نمبر کاربن مربوطه به نام amino یاد شده و در اول نام الکول، الدیهاید یا اسید مربوطه تحریر می گردد؛ به طور مثال:



2 – amino propanoic acid

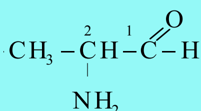


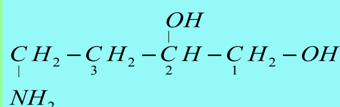


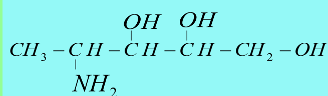
2 – amino ethanol

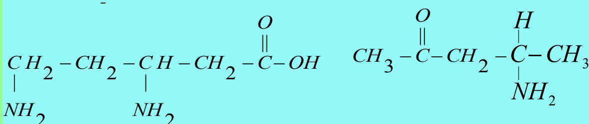
خود را آزمایش کنید

مرکبات زیر را نام گذاری نمایید:







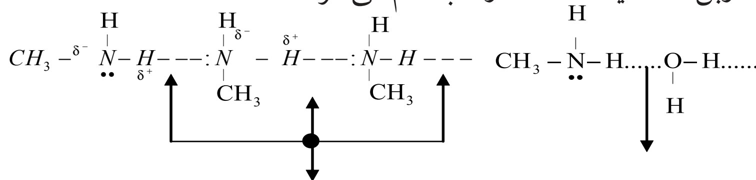


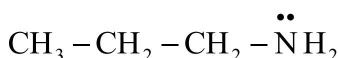
۱۱–۱ –۲:خواص فزیکی امین‌ها

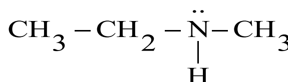
امین‌های دارندهٔ مالیکول‌های کوچک (میتایل امین، دای میتایل امین، ترای میتایل امین و ایتایل امین) به حالت گاز موجود بوده، امین‌های سنگین با داشتن تعداد زیادی ازاتوم‌های کاربن الی مرکب $C_{12}H_{25}NH_2$ حالت مایع وبالاتر از مرکب $C_{12}H_{25}NH_2$ حالت جامد را دارا اند، امین‌های ابتدایی بوی امونیا و یا بوی ماهی‌های گنده شده را دارا می‌باشند.

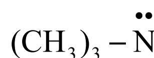
امین‌های اولی و دومی از لحاظ خواص شان مشابه به امونیا بوده و دارای رابطهٔ هایدروجنی است که مالیکول‌های آن‌ها قطبی می‌باشند؛ از این سبب نقطهٔ غلیان این امین‌ها نظر به هایدروکاربن‌های دارندهٔ عین اتوم‌های کاربن وهایدروجن با آن‌ها و امین‌های سومی بلندتر است، امین‌های اولی و دومی در آب به خوبی حل شده، در حالی که امین‌های سومی در آب به آسانی حل نمی گردد؛ همچنان با افزایش

تعداد اتوم‌ها ی کاربن انحلالیت آن‌ها در آب کم می گردد:



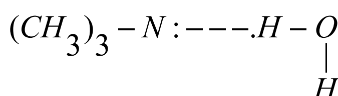

propylamine


Methylethylamine

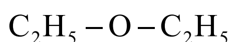

tri methyl amine

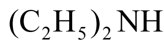
$bp = 40C^{\circ}$ $bp = 37C^{\circ}$ $bp = 3C^{\circ}$

امین‌های سومی هم می‌توانند با آب رابطهٔ هایدروجنی برقرار نماید؛ زیرا اتوم نایتروجن ($\ddot{N}$) جوره الکترون آزاد را دارا بوده واین جوره الکترون‌ها سبب ایجاد رابطه با مالیکول‌های آب می گردد، چون رابطه بین هایدروجن ونایتروجن $(N-H)$ در امین‌های سومی برقرار نمی‌باشد؛ بنابراین مالیکول‌های امین‌های سومی بین خود رابطهٔ هایدروجنی بر قرار کرده نمی توانند:



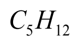
امین‌ها در مقایسه با هایدروکاربن‌ها و ایترهای ایزولوگ شان نقطهٔ غلیان بلندتر واز الکول هاو اسیدهای ایزولوگ شان نقطهٔ غلیان پایین را دارا اند، علت آن این است که در هایدروکاربن‌ها و ایترها رابطهٔ هایدروجنی موجود نیست وقوهٔ جذب بین مالیکول‌های آن‌ها کمتر است. بین مالیکول‌های الکول‌ها و اسیدها رابطهٔ هایدروجنی موجودبوده ودر این مرکبات اتوم اکسیجن بااتوم‌هایدروجن $(O-H)$ رابطه داشته که این رابطه نسبت الکترونیگاتیوتی قوی اکسیجن نظر به نایتروجن زیادتر قطبی بوده و رابطهٔ هایدروجنی آن‌ها نیز قوی است؛ به طور مثال:

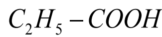

Diethyl eter
$bp = 54.6C^{\circ}$

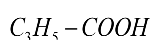

Di ethyl amine
$bp = 55C^{\circ}$


1 – butyl amine
$bp = 1.18C^{\circ}$


n – butane
$0.5C^{\circ}$


n – pentane
$bp = 36.1C^{\circ}$


propanoicacide
$bp = 141.1C^{\circ}$


butanoicacid
$bp = 163.5C^{\circ}$

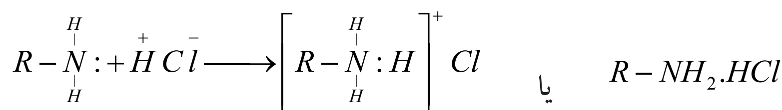
جدول(11 - 1) خواص فزیکی امین‌های اساسی

Name	structur	mp by (°C)	bp by (°C)	solubility ($g/100L\ H_2O$)	Kb	density d_4^{20} Relative
methylamine	CH_3NH_2	−94	−6	زیاد منحل	$4-4.10^{-4}$	0,769(at −79°C
ethylamine	$CH_3-CH_2NH_2$	−81	17	زیاد منحل	$4-7.10^{-4}$	-
propylamine	$CH_3CH_2-CH_2NH_2$	−83	49	زیاد منحل	4.10^{-4}	-
dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	−92	7	کم منحل	5.10^{-4}	0,680at −O°C
trimethylamine	$(CH_3)_3N$	−117	3	کم منحل	6.10^{-5}	-
aniline	$C_6H_5NH_2$	−6	184	منحل	$4-2.10^{-10}$	-
methylaniline	$C_6H_5NHCH_3$	-	196	-	-	0,989
dimethylaniline	$C_6H_5N(CH_3)_2$	2,5	194	-	-	0,956
diphenylaniline	$(C_6H_5)_2NH$	54	302	-	-	1,158

امین‌های که تعداد کاربن آن‌ها از یک الی چهار اتوم اند، در آب به هر نسبت حل می گردند و امین‌های که تعداد کاربن آن‌ها شش ویا زیادتر باشد در آب کمتر منحل اند.

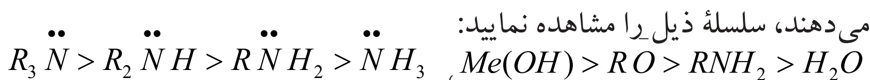
۱۱–۱–۳:خواص کیمیاوی امین‌ها

امین‌ها با تیزاب‌ها تعامل نموده، نمک‌ها را تشکیل می‌دهند:



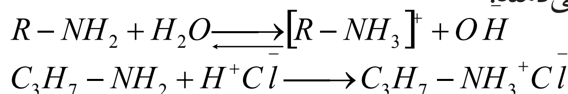
$$R-\overset{H}{\underset{H}{N}}:+\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}\longrightarrow\left[R-\overset{H}{\underset{H}{N}}:H\right]^{+}Cl \quad \text{یا} \quad R-NH_2.HCl$$

نمک الکایل امونیم کلوراید خاصیت قلوی ضعیف را نسبت به آیون‌های هایدروکساید و الکواکسایدها ($\overline{OH}$ و $\overline{OR}$)دارا بوده و هم نسبت به آب $(H-O-H)$خاصیت ضعیف قلوی را از خود نشان می‌دهند، سلسلهٔ ذیل را مشاهده نمایید:



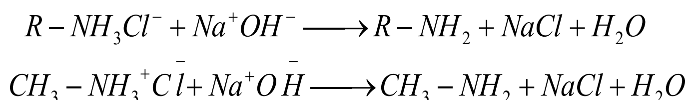
$$Me(OH)>R\overline{O}>RNH_2>H_2O \text{ ،} \quad R_3\ddot{N}>R_2\ddot{N}H>R\ddot{N}H_2>\ddot{N}H_3$$

تعامل کیمیاوی زیر خواص القلی امین‌هارا نشان می‌دهند:



$$R-NH_2+H_2O\rightleftarrows[R-NH_3]^{+}+\overline{O}H$$
$$C_3H_7-NH_2+H^{+}C\overline{l}\longrightarrow C_3H_7-NH_3{}^{+}C\overline{l}$$

نمک‌های امونیم تشکیل شده قرار فوق در موجودیت القلی قوی و حرارت دوباره به امین‌ها، نمک غیر عضوی و آب تجزیه می گردند:

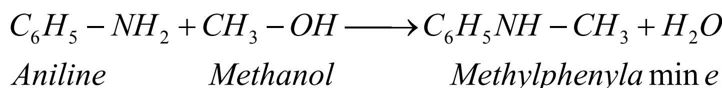


$$R-NH_3Cl^- + Na^+OH^- \longrightarrow R-NH_2 + NaCl + H_2O$$

$$CH_3-NH_3^+\bar{Cl} + Na^+O\bar{H} \longrightarrow CH_3-NH_2 + NaCl + H_2O$$

الکایلیشن امین‌ها

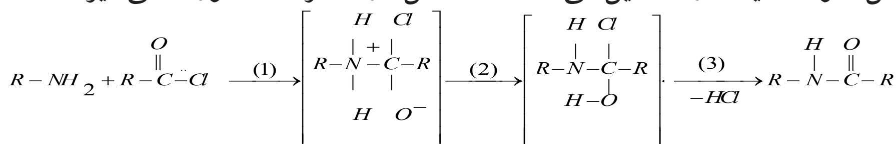
امین‌ها با الکول‌ها تعامل نموده، مرکبات مختلف امین‌ها را تشکیل می‌دهند:



$$\underset{Aniline}{C_6H_5-NH_2} + \underset{Methanol}{CH_3-OH} \longrightarrow \underset{Methylphenylamine}{C_6H_5NH-CH_3} + H_2O$$

تعامل اسایلیشن امین‌ها

امین‌ها با اسایل تعامل نموده امایدها را تشکیل می‌دهند که تعامل درسه مرحله صورت می‌گیرد:



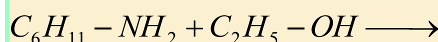
$$R-NH_2 + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{(1)} \left[R-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}-\overset{Cl}{\underset{O^-}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-R\right] \xrightarrow{(2)} \left[R-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{Cl}{\underset{H-O}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-R\right] \xrightarrow[-HCl]{(3)} R-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$



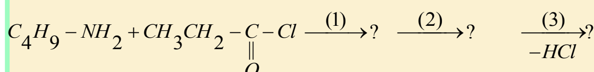
مشق وتمرین کنید

1 - 500 ملی لیتر محلول آبی ایتایل امین $0.1m$ دارای کدام pH خواهد بود؟ در صورتی که $Kb = 5.10^{-4}$ باشد.

2 - معادلات ذیل را تکمیل کنید.



$$C_6H_{11}-NH_2 + C_2H_5-OH \longrightarrow$$

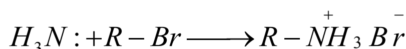


$$C_4H_9-NH_2 + CH_3CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{(1)} ? \xrightarrow{(2)} ? \xrightarrow[-HCl]{(3)} ?$$

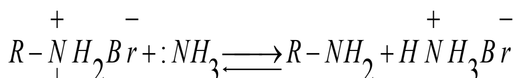
۱۱–۱ –۴: استحصال امین‌ها

استحصال امین‌ها توسط عملیهٔ الکایلیشن

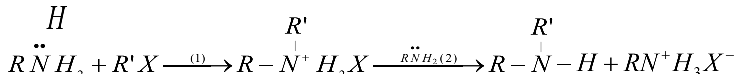
این طریقه یکی از طریقه‌های است که امین‌های دومی را از امین‌های اولی و امین‌های سومی را از امین‌های دومی، استحصال می‌نماید؛ طوری‌که الکایل هلایدها را با امونیا تعامل داده، امین‌های اولی، دومی وسومی را به دست می‌آورند:



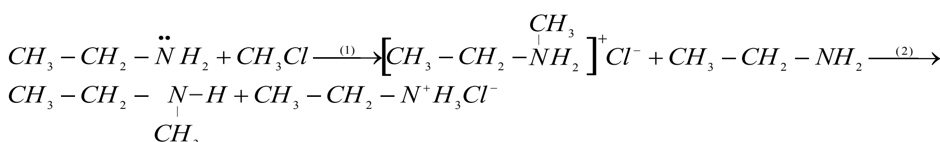
$$H_3N: + R-Br \longrightarrow R-\overset{+}{N}H_3\,\overset{-}{Br}$$



$$R-\underset{H}{\underset{|}{\overset{+}{N}}}H_2\overset{-}{Br} + :NH_3 \rightleftharpoons R-NH_2 + H\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Br}$$



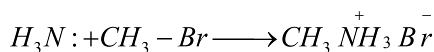
$$R\ddot{N}H_2 + R'X \xrightarrow{(1)} R-\overset{R'}{\overset{|}{N^+}}H_2X \xrightarrow{R\ddot{N}H_2\,(2)} R-\overset{R'}{\overset{|}{N}}-H + RN^+H_3X^-$$

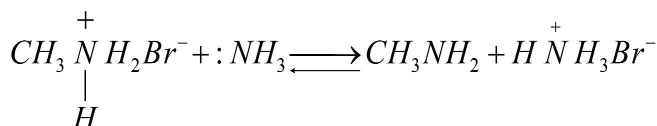


$$CH_3-CH_2-\ddot{N}H_2 + CH_3Cl \xrightarrow{(1)} \left[CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}H_2\right]^+Cl^- + CH_3-CH_2-NH_2 \xrightarrow{(2)}$$

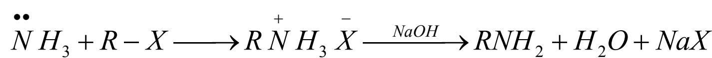
$$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{N}}-H + CH_3-CH_2-N^+H_3Cl^-$$

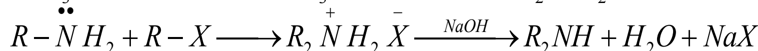
امونیا با الکایل هلایدها تعامل نموده، امین‌های اولی را تشکیل میدهد

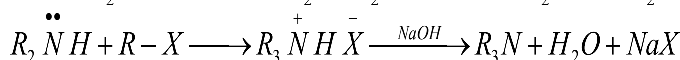


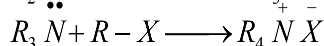


امین‌های اولی، دومی و سومی را میتوان ازالکایلیشن امونیا استحصال کرد؛ طوری‌که الکایل هلایدها را با نمک امونیا تعامل داده، امین اولی حاصل و اگر نسبت مقداری الکایل هلایدها بلند برده شود، درنتیجه امین دومی و سومی نیزحاصل می‌گردد.اگر امین سومی هم با الکایل هلایدها تعامل نماید، نمک‌های کواترنری امین حاصل می‌گردد:

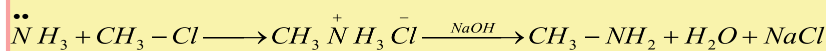


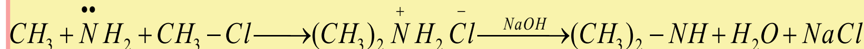


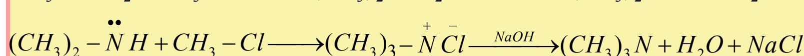


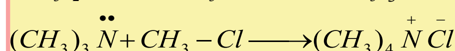


مثال:

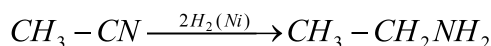


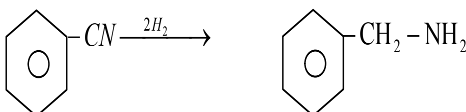




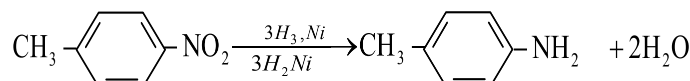


به همین ترتیب اگر مرکبات نتریل در موجودیت کتلست‌ها هایدروجنیشن گردند، امین‌ها حاصل می‌گردد:





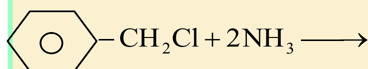
بهترین روش تهیه امین‌های اولی اروماتیکی ارجاع مرکبات نایترو مربوطهٔ آن می‌باشد، مرکبات نایترو را می‌توان از نایترو دار شدن الکتروفیلی اروماتیک به دست آورد. گروپ نایترو را می‌توان به صورت کتلستی با هایدروجن یا عوامل ارجاع کننده کیمیاوی، به آسانی ارجاع نمود:

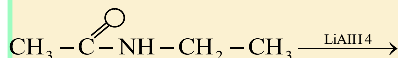




مشق و تمرین کنید

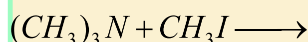
معادلات زیر را تکمیل نمایید:







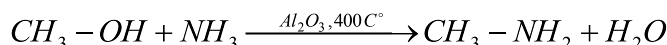




۱۱–۱ –۵: امین‌های مهم

۱– میتایل امین

اگر میتانول به حرارت $400C^{\circ}$ و کتلست Al_2O_3 با امونیا حرارت داده شود، میتایل امین حاصل می گردد:

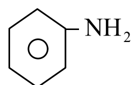


$$CH_3-OH+NH_3\xrightarrow{Al_2O_3,400C^{\circ}}CH_3-NH_2+H_2O$$

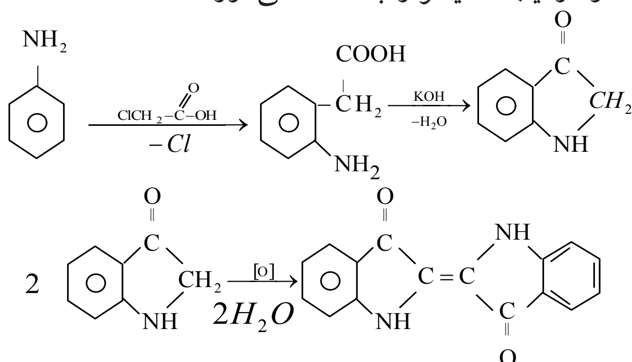
به همین ترتیب میتوان دای میتایل امین و ترای میتایل امین را به دست آورد.از دای میتایل امین در انحلالیت مواد استفاده می‌نمایند.

۲ – انیلین یا بنزین امین (Aniline or Benzene amine)

انیلین یکی از امین‌های اروماتیکی مهم بوده که خاصیت قلوی ضعیف را داشته ودر مقایسه با سایکلوهگزان امین یک میلیون مرتبه ضعیف تر است، فورمول آن قرار ذیل است:

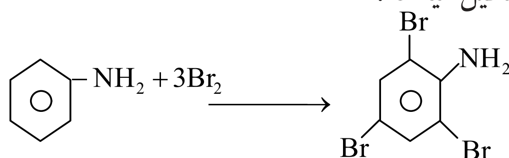


منبع مهم رنگ اندیگو ($C_{16}H_{10}O_2N_2$) در صنعت، انیلین است و این رنگ را طوری به دست می‌آورند که انیلین را با کلورو استیک اسید تعامل داده و درنتیجه اندیگو را به دست می‌آورند:



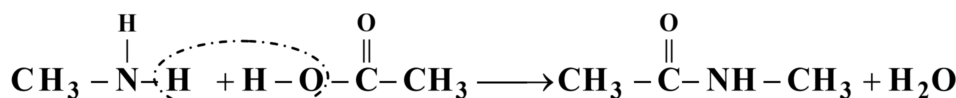
رنگ‌های مختلف النوع ازاندیگو تهیه می گردد؛ بنابراین آن را به نام رنگ اساسی یاد می کنند .

انیلین با مایع برومین تعامل نموده ترای برومو‌انیلین را تشکیل میدهد:

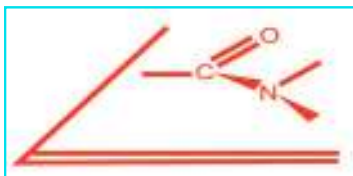


۱۱– ۲: امایدها (Amides)

امین‌های نوع اول ودوم با اسیدها (مشابه به الکول ها) تعامل نموده، مرکباتی را تشکیل می‌دهند که به نام امایدها یاد می‌شوند؛ به طورمثال:



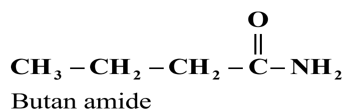
امایدها هم در طبیعت موجود بوده وهم در نتیجه سنتیز به شکل مصنوعی از مواد اولیه بدست می‌آیند. مطالعهٔ ساختمان گروپ‌های وظیفوی به وسیله روش‌های فزیکی (؛ به طورمثال: سپکترجذبی) مشخص می‌سازد که تمام رابطه‌ها بین نایتروجن و گروپ وظیفوی کاربونیل دریک سطح قرار دارد و علت مسطح بودن آن مربوط به فعل و انفعال بین الکترون‌های رابط (C – O) و الکترون‌های آزاد اتوم نایتروجن است که باهم یک جا ابرالکترونی نامستقر(M.D.B) چهارالکترون بالای سه اتوم N , C , O تشکیل می‌دهند و این عمل جوره الکترون‌های آزاد اتوم نایتروجن را مقید ساخته و به همین دلیل است که امایدها در محلول آبی چندان خاصیت القلی را ازخود نشان نمی‌دهند، این رابطهٔ نامستقر به گروپ اماید ثبات کیمیاوی لازمه داده که درمقابل القلی ویا تیزاب‌های رقیق و آب ازخود مقاومت نشان می‌دهند:



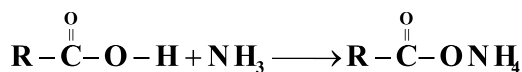
شکل (11 - 4) مسطح بودن رابطه های نایتروجن با گروپ کاربونیل

۱۱–۲ –۱:نامگذاری و استحصال امایدها

امایدها به اساس IUPAC طوری نامگذاری می گردد که پسوند oic نام الکان تشکیل دهنده اسید مرکبات امایدها به کلمه اماید amide تعویض گردیده وکلمه اسید ذکرنمی گردد؛ به طورمثال:

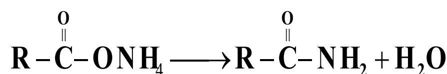


غرض استحصال امایدها بافورمول عمومی $R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-NH_2$ می‌توان مرکبات کاربوکسلیک اسید را به گونهٔ مستقیم با امونیا تعامل داد که درنتیجه امونیم کاربوکسلات حاصل می گردد:



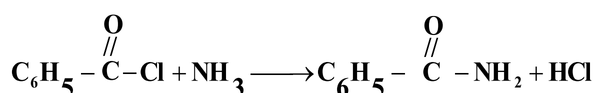
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H+NH_3 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONH_4$$

اگر به کاربوکسلات به دست آمده حرارت داده شود، در نتیجه یک مالیکول آب آن را جداساخته، امايد مطلوب حاصل می گردد:



$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONH_4 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2+H_2O$$

طبق تعاملات فوق، استحصال امایدها بسیار کند و محصولات آن کم است؛ از این سبب روش‌های دیگری به خاطر استحصال امایدها به کار برده می‌شود؛ به طورمثال: بنزایل کلوراید را با امونیا تعامل می‌دهند، طوری که، دریک فلاسک محلول امونیا را انداخته و آن را دریک ظرف پراز آب یخ قرار می‌دهند و بالای آن قطره قطره بنزایل کلوراید را علاوه می‌نمایند. درنتیجه بنزامِاید تشکیل و رسوب می‌نماید:

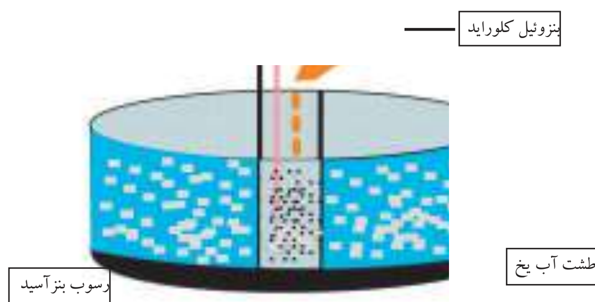


$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-Cl+NH_3 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-NH_2+HCl$$

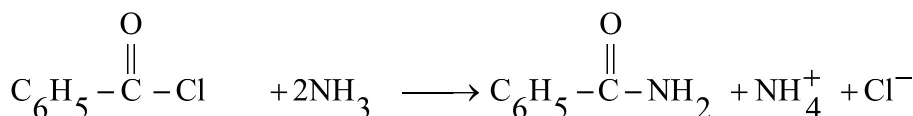
HCl حاصل شده با امونیا اضافی ظرف تعامل نموده NH_4Cl تشکیل می گردد:



$$NH_3+HCl \longrightarrow NH_4Cl$$



شکل (11 - 5) استحصال بنز امايد



$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl+2NH_3 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2+NH_4^+ +Cl^-$$



خلاصهٔ فصل یازدهم

* گروپ وظیفوی امین‌ها NH_2 بوده که به نام گروپ امینو $Amino$ یاد می‌شود. نایتروجن این گروپ حالت SP^3 هایبرید را دارا است.

* امین‌های اولی عبارت از امین‌های اند که نایتروجن آمونیا بایک اتوم کاربن هایدروکاربن‌ها مرتبط است.

*امین‌های دومی عبارت از امین‌های اند که اتوم نایتروجن امونیا با دو گروپ هایدروکاربن ارتباط داشته باشد.

*امین‌های سومی عبارت از امین‌های اند که سه اتومهایدروجن امونیا با سه گروپ هایدروکاربن‌ها تعویض شده است.

*رادیکال‌های عضوی که در ساختمان امین‌ها با اتوم نایتروجن رابطه دارند، دارای ساختمان نزدیک به چهار وجهی بوده؛ زیرا زاویهٔ چهار وجهی 109.5^0 و امونیا 107.3^0است

* درنام گذاری امین‌ها بقیه‌های متوصل شده به نایتروجن با پسوندهای yl در ابتدا با درنظرداشت حرف اول نام شان مطابق به الفبای انگلیسی ذکر گردیده و به تعقیب آن کلمه امین (amine) علاوه می گردد.

*اگر گروپ امین اتوم‌های هایدروجن اتوم‌های کاربن زنجیری هایدروکاربن‌های مشبوع یا غیر مشبوع راتعویض نموده باشد، این نوع امین‌ها را به نام امین‌های الیفاتیکی و اگر به حلقهٔ اروممات ارتباط داشته باشد، به نام امین‌های اروماتیکی یاد می‌شود.

*امین‌ها در مقایسه با هایدروکاربن‌ها و ایترهای ایزولوگ شان نقطهٔ غلیان بلندتر واز الکول‌ها واسیدهای ایزولوگ شان نقطهٔ غلیان پایین را دارا اند.

* اتوم نایتروجن گروپ امین مرکبات امین‌ها دارای یک جوره الکترون آزاد بوده که این الکترون‌های آزاد خود را به دسترس اتوم‌های دارای خلای الکترونی قرار داده؛ پس خاصیت قلوی لیویس را دارا است.

* مرکبات با ارزش امین عبارت از انیلین، رنگ‌های مختلف النوع امینو اسیدها، نوکلیک اسیدها، پروتین‌ها، مورفین و غیره می‌باشد.

* امین‌های نوع اول ودوم با اسیدها (مشابه به الکول ها) تعامل نموده مرکباتی را تشکیل می‌دهند که به نام امایدها یاد می‌شوند.

* امایدها به اساس IUPAC طوری نامگذاری می گردند که پسوندoic نام الکان تشکیل دهنده اسید امایدها به کلمه امااید amide تعویض گردیده و کلمه اسید ذکر نمی گردد و پسوند (oic) نام اسید نیز حذف می گردد.

تمرین فصل یازدهم
چهارجوابه

1 - گروپ وظیفوی امین‌ها عبارت از --- می‌باشد.

الف - NH_2 ب - NH ج - NH_3 د - NH_4^+

2 - $C_6H_5NH_2$ (حلقه بنزین با NH_2) فورمول مرکب --- است

الف - تالوین ب - اندیگو ج - انیلین د - الدیهایدها

3 - کدام یکی از مرکبات ذیل خاصیت قلوی را دارا اند؟

الف - CH_3-NH_2 ب - CH_3-OH ج - NH_3 د - الف وج هردو

4 - محلول آبی مرکب $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-NH_2$ دارای کدام خاصیت‌های ذیل است؟

الف - $pH>7$ ب - با جست تعامل نموده هایدروجن را آزاد می‌نماید

ج - خاصیت قلوی دارد د - الف وج درست است.

5 - کدام یکی از مرکبات ذیل امین اولی است؟

الف - $CH3-NH_2$ ب - $CH3-CH_2-NH_2$ ج - $CH3-\underset{CH_3}{CH}-NH_2$ د - همه درست است

6 - اگر کتلهٔ مالیکولی امین $45amu$ باشد، کدام یکی از بقیه‌های ذیل مربوط به آن است؟

الف - $methyl$ ب - $ethyl$ ج - $propyl$ د - $isopropyl$ هـ - $Aryl$

7 - امین‌ها در مقایسه با هایدروکاربن‌ها و ایترهای ایزولوگ شان نقطهٔ غلیان --- واز الکول‌ها واسیدهای ایزولوگ شان نقطهٔ غلیان --- را دارا اند.

الف - بلندتر ، پایین ب - پایین، پایین ج - نزدیک، مساوی د - هیچکدام

8 - از تعامل ایتایل امین و HCl کدام مرکب ذیل حاصل می‌شود؟

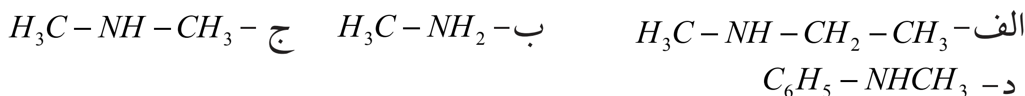
الف - پروپایل امین ب - پروپایل آمونیم کلوراید ج - ایتایل امین کلوراید

د - ایتایل امونیم کلوراید

9 - فورمول $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_2-CH_3$ به نام......یاد می‌شود

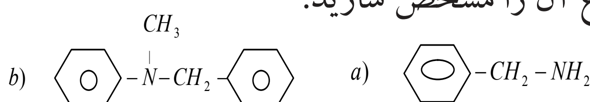
الف - اماید ب - ایتایل اسیت امایدج - ایستر د - کیتون

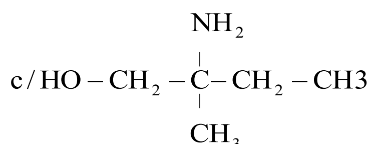
10 - کدام یکی از مرکبات ذیل امین دومی نیست؟



سؤالات تشریحی

1 – مرکبات ذیل را نام گذاری و نوع آن را مشخص سازید:





2 – فورمول ساختمانی امین‌های ذیل را تحریر دارید:

الف – cyclopropyl amine ب – dimethylethyl amine ج – ethylhexyl amine

3 – فیصدی نایتروجن در مرکب $cyclopropyl amine$ چقدر خواهد بود؟

$Cl:35.5g/mol O:16g/mol, \quad H:1g/mol, C:12g/mol, N;14g/mol$

4 – $3.4g$ امونیا با $20.2g$ مرکب CH_3-Cl تعامل نموده امین را تشکیل داده است، فورمول ونام مرکب مطلوب را تحریر دارید.

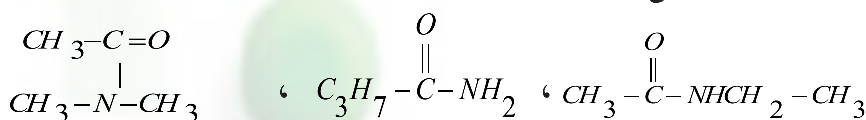
$O:16g/mol, \quad H:1g/mol, C:12g/mol, N;14g/mol$

5 – فرق بین امین‌ها و امایدها چیست؟ دراین مورد معلومات لازمه ارائه بدارید.

6 – غلظت ایون هایدروجن در محلول $0.25 molar$ مرکب $propyl amine$ مساوی به $[H^+]=10^{-12}$ است، k_b آن را دریافت کنید.

7 – امین چهارمی متشکل از 65.75% کاربن، 19.18% نایتروجن و 15.07% هایدروجن ازلحاظ کتلوی است، فورمول مالیکولی آن را دریافت کنید.

8 – امایدهای ذیل را نامگذاری کنید:



9 – امونیا با اسیت کلوراید(CH_3-COCl) تعامل نموده است، چه مقدار اسیت اماید حاصل خواهد شد؟

10 – امین‌ها در محلول‌های آبی خاصیت القلی را از خود نشان می‌دهند، چرا؟ روی دلایل معلومات ارائه بدارید.

فصل دوازدهم

پولیمیرهای طبیعی



مرکباتی که مالیکول‌های آن‌ها از اتصال چندین مالیکول‌های کوچک تشکیل گردیده اند، به نام پولی میر یاد شده و مالیکول‌های کوچکی که پولیمیرها را تشکیل می‌دهند، به نام مونومیرها (Monomers) یاد می‌شوند. پولی میرها به دودسته تقسیم شده اند که عبارت از پولیمیرهای طبیعی وپولیمیرهای مصنوعی اند، در این فصل راجع به پولیمیرهای طبیعی معلومات ارائه شده و در فصل بعدی درمورد پولیمیرهای مصنوعی معلومات ارائه می گردد.

تحت عنوان پولیمیرهای طبیعی مرکباتی مطالعه می گردد که منشأ طبیعی داشته وعبارت از پروتین‌ها، نوکلیک اسیدها، امینواسیدها، انزایم‌ها، نشایسته، سلولوز، ابریشم مصنوعی وابریشم طبیعی اند که در این فصل آن‌ها را مطالعه خواهیم کرد با مطالعه این فصل خواهید دانست که این مرکبات دارای کدام ساختمان و خواص بوده و در حیات روزمره و صنعت کدام نقش را دارا اند؟

۱۲: صنف بندی پولیمیرهای طبیعی

پولیمیرها مرکباتی اند که مالیکول‌های آن‌ها از اتصال چندین مالیکول‌های کوچک تشکیل گردیده اند، مالیکول‌های کوچکی که پولیمیرها را تشکیل می‌دهند، به نام مونومیرها (Monomers) یاد می‌شوند. پولیمیرها میتوانند از عین مونومیر ویا از مونومیرهای مختلف تشکیل گردند، پولیمیرهای که از عین مونومیر تشکیل گردیده باشند، به نام هوموپولیمیر (Homopolymer) یاد شده وپولیمیرهای که از مونومیرهای مختلف ساخته شده باشند، به نام کو پولیمیر (Copolymer) یاد می‌شوند.

پولی میرها به دودسته تقسیم شده اند که عبارت از پولیمیرهای طبیعی وپولیمیرهای مصنوعی اند، پولیمیرهای طبیعی عبارت از قندهای چندین قیمته (نشایسته و سلولوز)، پروتین‌ها، نوکلیک اسیدها، انزایم‌ها، ابریشم و رابر طبیعی اند که در زیر آن‌ها را مطالعه می‌نماییم.

۱۲-۱: قندها (Carbohydrates)

کاربوهایدریت‌ها مرکبات مهم حیاتی بوده که در حیات روزمرهٔ ما درعرصه‌های مختلف به کارمی‌روند. دروازه‌های منازل، موبل ، مواد غذایی ، البسه وغیره ار کاربوهایدریت‌ها تشکیل شده اند. کاربوهایدریت در طبیعت زیاد یافت شده و در تمامی اجسام حیه موجود بوده ومواد غذایی حیوانات ازجمله انسان‌ها می‌باشند.

کاربوهایدریت‌ها اکثر شان توسط نباتات سبز تولید می‌شوند که مادهٔ سبز برگ نباتات (کلورفیل) در موجودیت نور آفتاب، کاربن دای اکساید هوا و آب را که از طریق ریشه جذب نموده اند، به گلوکوز تبدیل می‌کنند که این عملیه به نام فوتوسنتیز یاد شده است:



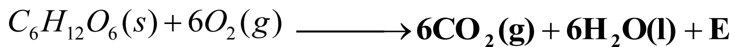
شکل (12 – 1) نباتات تولید کنندهٔ گلوکوز و آکسیجن



$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \xrightarrow{\text{نورآفتاب/ کلوروفیل}} C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$$

در حقیقت نباتات لابراتوار طبیعی است که مواد غذایی را ترکیب می‌نمایند. در معادلهٔ فوق دیده

می‌شود که در نباتات به کمک مادهٔ سبز کلوروفیل دار عملیهٔ سنتیز گلوگوز صورت گرفته و آکسیجن نیز تولید می گردد، موجودات زنده آکسیجن را تنفس نموده وآن را غرض اکسیدیشن کاربوهایدریت‌ها ودیگر مواد عضوی به کاربرده وانرژی را در ارگانیزم آزاد می‌سازند:

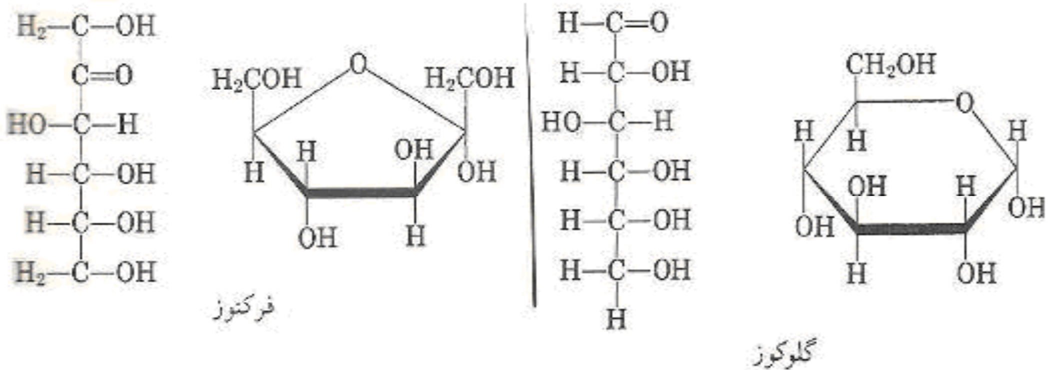


$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) + E$$

عملیهٔ فوتوسنتیز و تنفس حیوانات معکوس یکدیگر بوده؛ بنابراین توازن کاربن دای اکساید و آکسیجن در این دوعملیه کنترول می‌نماید.

۱۲ – ۲ – ۲: ساختمان و نامگذاری کاربوهایدریت‌ها

کاربوهایدریت‌ها را به نام هایدریت‌های کاربن نیز یاد می‌نمایند، چون فورمول بسیط آنها $C_n(H_2O)_n$ ویا $C_nH_{2n}O_n$ است؛ بنابراین به شکل کاربن آبدار به ملاحظه میرسند. این صنف مرکبات شامل گلوکوز. $C_6H_{12}O_6$ (که گروپ الدیهایدی را دارا بوده) و فرکتوز $C_6H_{12}O_6$ (دارای گروپ کیتونی است.) وغیره بوده که در میوه جات موجود می‌باشد. فورمول‌های مشرح این دو قند عبارت است از:





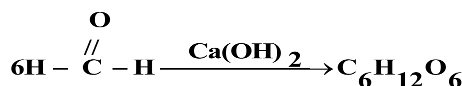




شکل (12 - 2)

الف – توت زمینی منبع فرکتوز
ب – انگور منبع گلوکوز
ج – عسل منبع مونوسکرایدها

ساده‌ترین کاربوهایدریت بادرنظرداشت فورمول عمومی آنها، فارم الدیهاید (CH_2O) بوده؛ بنابراین کاربوهایدریت‌ها پولیمیر فارم الدیهاید بوده می‌توانند؛ به طور مثال:

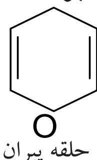


$$6H-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$

طوری که در فوق ارایه شد، کاربوهایدریت‌ها دارای گروپ کیتونی و یا الدیهایدی بوده؛ بنابراین این مرکبات میتوانند از پولیمیرایزیشن کیتون‌ها و یاالدیهایدها حاصل شوند که به نام پیرانوز و فورانوز نیز یاد می‌شوند:

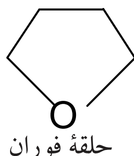
اشکال پیرانوز و فورانور

گلوکوز دارای گروپ وظیفوی الکولی و الدیهایدی بوده و زنجیری نسبتاً بلند وقابلیت انعطاف را دارا است که میتواند یک هیمی استیال حلقوی را تشکیل دهد. این حلقه با شش اتوم به نام گـــلوکوز پیرانور یاد می‌شود؛ زیرا مشابه به ایتر حلقوی بنام پیران بوده که فورمول آن قرار ذیل است.



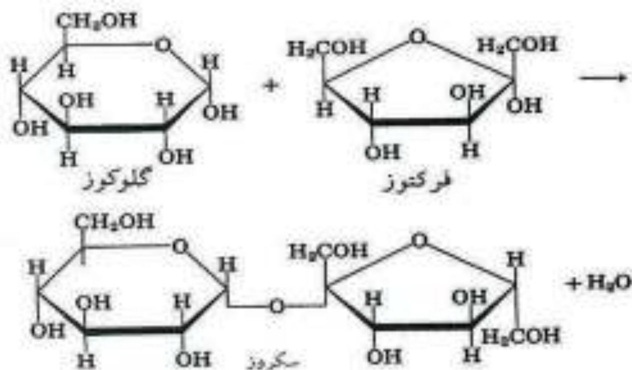
حلقه پیران

فرکتوز نیز درحالت محلول شکل هیمی استیال حلقوی را دارا بوده و مشابه به حلقه پیرانوز با شش اتوم بوده؛ اما به شکل حلقه پنج اتومی می‌باشد که نسبت شباهت آن با فوران به نام Furansoe یاد می‌شود وبه صورت مشخص فرکتوزحلقوی رابه نام فرکتوزفورانوز یاد می‌نمایند. شکل ذیل فوران را نشان میدهد:



حلقهٔ فوران

کاربوهایدریت‌های پیچیده که درآن گلوکوز و فرکتوز نیز موجود بوده باشد، به نام قندهای چندین قیمته پولی سکرایدها (Polysaccharides) یاد می‌شوند، از جمله یکی آن‌ها بوره (Sacarose) بوده که به نام قند دوقیمته (disaccharides) یاد شده و از اتحاد یک مالیکول گلوکو پیرانوز و یک مالیکول فرکتوفورانوز با کشیدن یک مالیکول آب از آن‌ها حاصل می‌گردد. هریک از این واحدها بنام مونوسکراید (Monosacride) یاد می‌شود. مونوسکرایدها باهم یک جاشده، اولیگوسکرایدها را تشکیل میدهد.



مثال: کاربوهایدریت‌های ذیل را نام گذاری نمایید:

حل:

a) aldo pentose b)Keto pentose C) aldo hexose d) Keto hexose d) Keto tetrose

۱۲– ۱ - ۲: طبقه بندی کاربوهایدریت‌ها

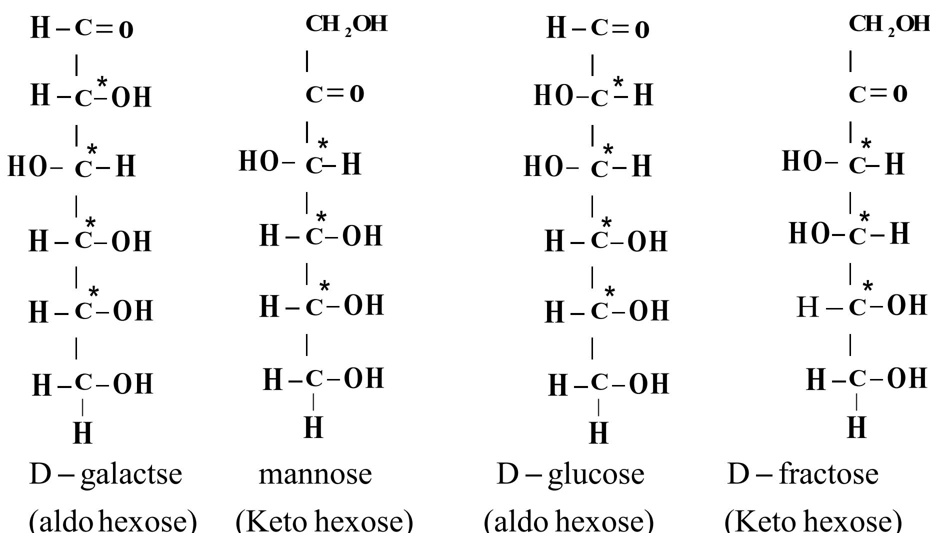
کاربوهایدریت‌ها به دودسته تقسیم شده اند که عبارت از ساده و مغلق می‌باشند. قندهای ساده را به نام (Simplesugars) یا(Mono sacharides)یاد می کنند.

۱ – مونو سکرایدها

مونوسکرایدها نوع کاربو هایدریت‌های اندکه هایدرولیز نگردیده و تعداد اتوم‌های کاربن در مالیکول آن‌ها 3 الی 9 اتوم می‌باشند. مونو سکرایدهای که در مواد غذایی موجود اند، به نام هگسوز (Hexoses) یاد می‌شوند. گلوکوز ساده‌ترین مونو سکراید است که در تولید انرژی در اورگانیزم موجودات حیه و عملیهٔ میتابولیزم نقش اساسی را بازی می‌نماید، این مرکب درجگر و انساج ذخیره شده ومنبع مهم آن انگور و عسل است.

مونوسکرایدها مرکبات سفید رنگ کرستالی بوده و دارای طعم شیرین می‌باشند، با آب رابطهٔ هایدروجنی بر قرار نموده؛ ازاین سبب منحل است؛ لاکن در الکول‌ها کمتر منحل بوده ودر محلل‌های غیر قطبی؛ از قبیل هایدروکاربن‌ها وایترها غیر منحل می‌باشند.

گلوکوز، فرکتوزو منوز قندهای مهم مونو سکرایدها بوده که فورمول مالیکولی آنها $C_6H_{12}O_6$ می‌باشد و ایزومیر یکدیگر اند:



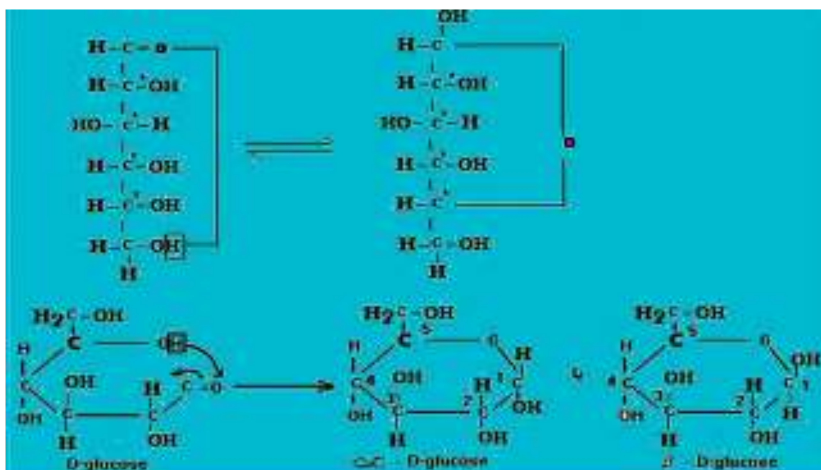
مونوسکرایدها ی الدوز در ترکیب مالیکولی خود دارای چهار اتوم کاربن غیر متناظر بوده که با علامهٔ (⁕) مشخص گردیده اند. این مرکبات در حالت جامد دارای فعالیت نوری می‌باشند.

گلوکوز که به نام الدوهکسوز نیز یاد می‌شود، دارای چهار کاربن غیر متناظر بوده و نظر به تعداد کاربن‌های غیر متناظر آن، تعداد ایزومیرهای نوری این مرکب قرار ذیل محاسبه می گردد:

$2^n = 2^4 = 16$ تعداد ایزومیری الدوهگزوز

در معادلهٔ فوق n تعداد کاربن‌های غیر متناظر را نشان می‌دهد.

مونو سکرایدها می توانند دارای مالیکول حلقوی و یا زنجیری باشند، در نتیجهٔ هایدرولیز مونو سکرایدهای زنجیری، مونو سکرایدهای حلقوی به دست می‌آید که در این حالت تعداد کاربن غیر متناظر آن‌ها از چهار به پنج اتوم زیاد می گردد. عملیهٔ ازدیاد کاربن‌های غیر متناظر را در اثر تشکیل حلقه‌ها ی مونو سکرایدها به نام هیمی اسیتال یاد می کنند ؛ تشکیل ساختمان حلقوی را در مالیکول گلوکوز ملاحظه می‌نماییم:



الف – اگر د – گلوکوز (D- glucose در آب حل گردد، گلوکوز حلقوی آن حاصل می‌شود.

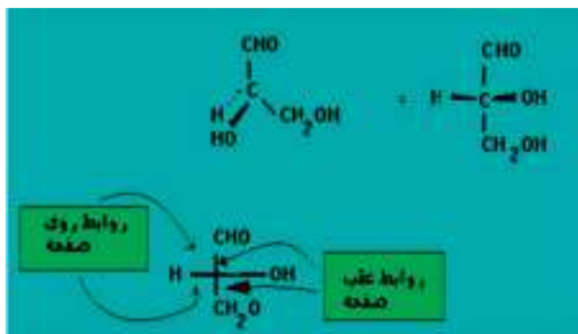
ب – در **α – D – glucose** گروپ های **OH** – در کاربن اول وچهارم حلقه به حالت Cis قراردارند وتنها گروپ. **OH** کاربن ۱ اکزیال (axial) استاده بوده و دیگر آن‌ها اکواتریال (aquatrial) افتاده اند.

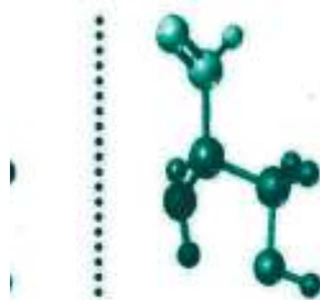
ج- در **β – D – glucose** گروپ های **OH** – در کاربن اول وچهـــــارم حلقه در حالت اکواتریال (aquatrial) است.

اسکلیت بندی مونوسکرایدها

چون تمامی کاربوهایدریت‌ها دارای اتوم‌های کاربن قابل دوران اند؛ از این سبب علما روش‌های ستندرد را برای توصیف استریو شمی کاربوهایدریت‌ها ارائه نموده اند و یکی از این روش‌ها عبارت از روش فیشر بوده که برای نشان دادن مرکز دوران به روی یک صفحهٔ مسطح استفاده می‌شود:

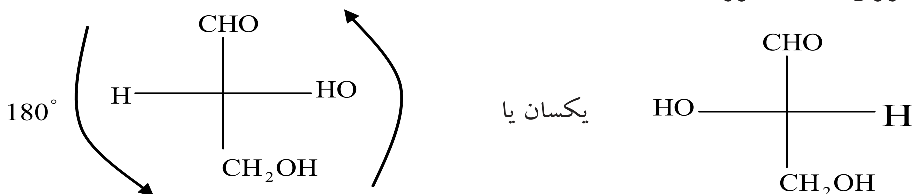
در دروس گذشته مطالعه نمودید که هر اتوم کاربن - کاربن چهار وجهی، در نمایش فیشر توسط دو خط متقاطع نمایش داده می‌شود، خط‌های افقی نشان دهندهٔ روابط سطح بیرونی صفحه و خطوط عمودی نشان دهندهٔ روابط عقب صفحه می‌باشند. قرار تعامل کاربن گروپ کاربونیل در قسمت بالای فورمول فیشر و یا نزدیک به آن تحریر می گردد؛ بنابراین (R) گلیسرالدیهاید، ساده‌ترین مونو سکرایدها بوده که در شکل ذیل دیده می‌شود:





شکل(12 - 3) نمایش فیشر برای(R) گلسرایدها

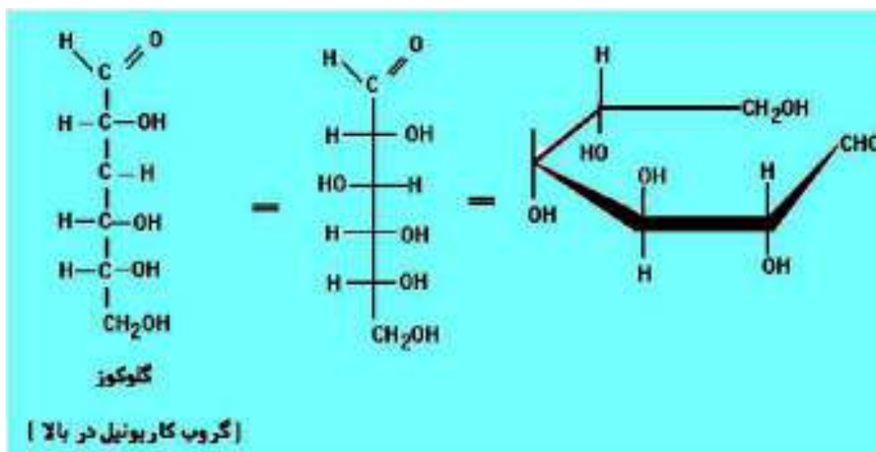
قابل یادآوری است اینکه: نمایش فیشر را می‌توان بدون تغییر ساختمان آن، به اندازهٔ 180°(به جز 90° یا 270°) به روی صفحه دوران داد:

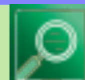


[R] – گلیسر الدیهاید

کاربوهایدریت‌های که دارای چهار مرکز دوران اند، طوری نمایش داده می‌شوند که مراکز دوران بالای همدیگر قرار داشته و کاربن گروپ کاربونیل در بالا و یا پایین آن نشان داده می‌شود؛ به طور

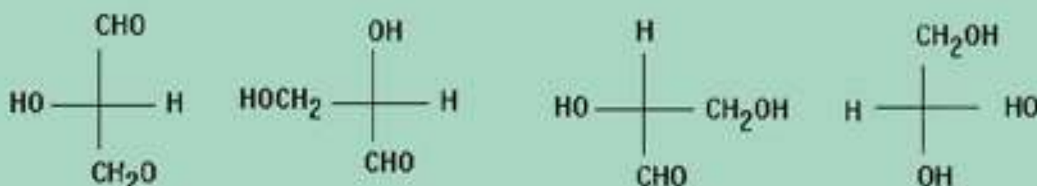
مثال: گلوکوز دارای چهار مرکز دوران بوده که در نمایش فیشر بالای یکدیگر قرار دارند. البته چنین نمایش‌های تصویری از ساختمان دقیق مالیکول‌های که منکسر و تاب خورده باشد، اطلاع نمی‌دهد:





فعالیت

کدام یکی از نمایش‌های فیشری گلیسر الدیهایدهای ذیل بیانگر یک انانتومیر اند؟



قند های D و L

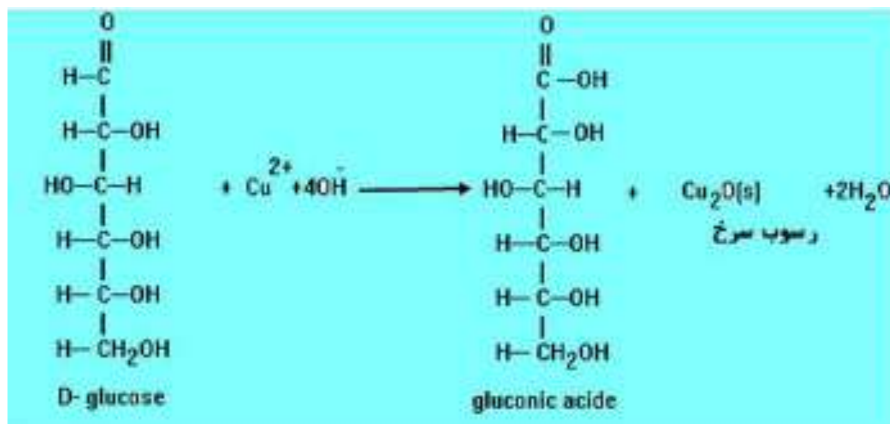
گلیسر الدیهاید (Glyceraldehyde) ساده‌ترین الدوز بوده که دارای یک مرکز چرخشی می‌باشد و دارای دو شکل انانتیومیر (تصویر آینه وی) نیز است که تصویر راست آن در طبیعت زیادتر یافت می‌گردد؛ یعنی اگر نمونهٔ از گلیسیر الدیهاید طبیعی در یک پولارو متر قرار داده شود، نور پولا رایز شده ومطابق به عقربهٔ ساعت چرخش نموده که به علامهٔ مثبت (+) نشان داده می‌شود. اسکلیت C_2 در (+) - گلیسر الدیهاید به R نمایش داده شده است.

گلیسر الدیهاید را به نام D- گلیسر الدیهاید نیز یاد نموده اند، (D از Dextrorotatory گرفته است که به معنی چرخش به طرف راست می‌باشد). انانتیومیر دیگر آن یعنی (S) - گلیسر الدیهاید را به L- گلیسر الدیهاید یاد می‌نمایند(L از کلمهٔ levorotatory گرفته شده است که به معنی چرخش به طرف چپ می‌باشد).

خواص کیمیاوی مونوسکرایدها

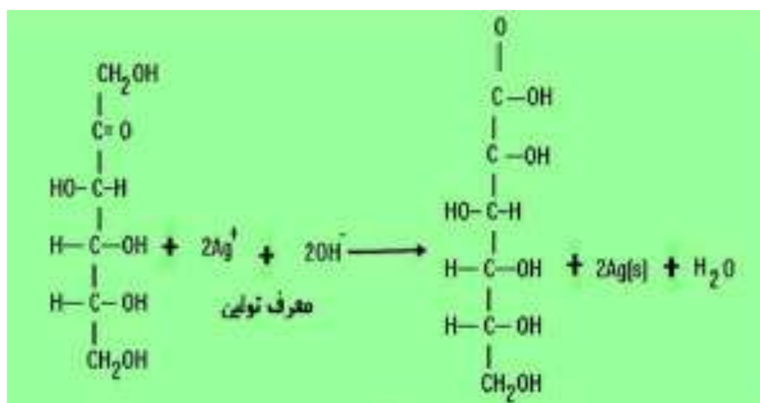
۱ - اکسیدیشن مونو سکرایدها

مونوسکرایدهای الدوز در موجودیت محلول فهلنگ و تولین اکسیدی شده و اکسیدیشن درگروپ کاربونیل آن‌ها صورت می گیرد:



در این تعامل مادهٔ رسوب کنندهٔ سرخ تشکیل می گردد که ازاین تعامل در تشخیص و اندازه‌گیری شکر خون استفاده می‌نمایند. یک مقدار یوریا را با محلول فهمنگ مخلوط می‌نمایند که آن را به خون علاوه نموده؛ در این صورت رسوب سرخ رنگ تشکیل می‌شودکه موجودیت شکر را در خون تثبیت می‌نمایند.

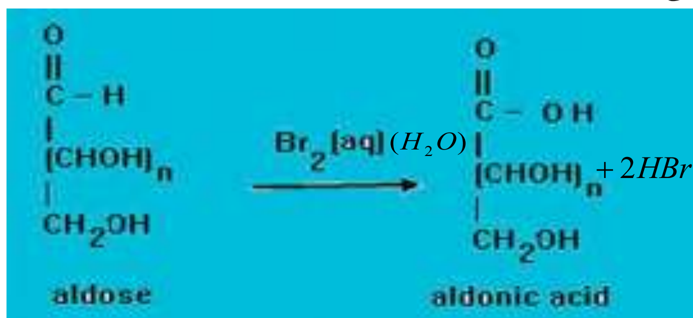
مونوسکرایدها کیتوز توسط معیارهای فهلنگ و تولین در حالت جامد اکسیدی وبه تیزاب مبدل نشده؛ اما درحالت محلول با معرف‌های مذکور تعامل نموده، گروپ کیتونی آن‌ها به گروپ کاربوکسیل تبدیل می گردد، در این صورت ابتدا گروپ کیتون به گروپ الدیهایدی تبدیل شده و به تعقیب آن گروپ الدیهایدی به گروپ کاربوکسلیک اسید مبدل می گردد:



اکسیدیشن مونو سکرایدها توسط آب برومین

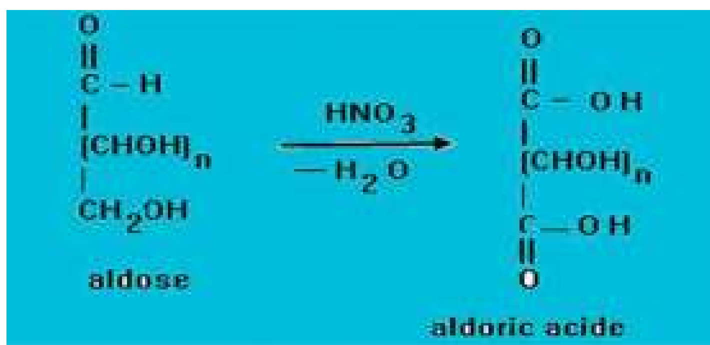
آب برومین گروپ الدیهایدی الدوزها را اکسیدی نموده و به گروپ کاربوکسیل تبدیل و الدونیک

اسیدها را تشکیل می‌دهند:



اکسیدیشن مونو سکرایدها توسط نایتریک اسید

نایتریک اسید نسبت به آب برومین اکسیدی کنندهٔ قوی بوده که گروپ الدیهایدی $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H)$ و $-CH_2OH$ را اکسیدی نموده و به گروپ کاربوکسلیک مبدل می‌سازد:



مثال: 36 گرام یک الدوز که دارای فورمول عمومی $C_nH_{2n}O_n$ است، بامعرف تولوین تعامل نموده و 43.2 گرام نقره را رسوب داده است، فورمول مالیکولی الدوز کدام خواهد بود؟

کتلهٔ اتومی کاربن $12g/mol$، کتلهٔ اتومی هایدروجن $1g/mol$، کتلهٔ اتومی آکسیجن $16g/mol$ و کتلهٔ اتومی نقره $108g/mol$ است.

حل:



$$C_nH_{2n}O_n + 2Ag(NH_3)_2 + \longrightarrow C_nH_{2n}O_{n+1} + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

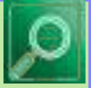
$C_nH_{2n}O_n = 12n + 2n \cdot 1 + 16n = 30ng/mol$

30n g aldose – 216gAg

36g aldose – 43.2gAg

$$n = \frac{36g \cdot 216g}{30g \cdot 43.2g} = 6$$

$C_6H_{12}O_6$ فورمول مالیکولی

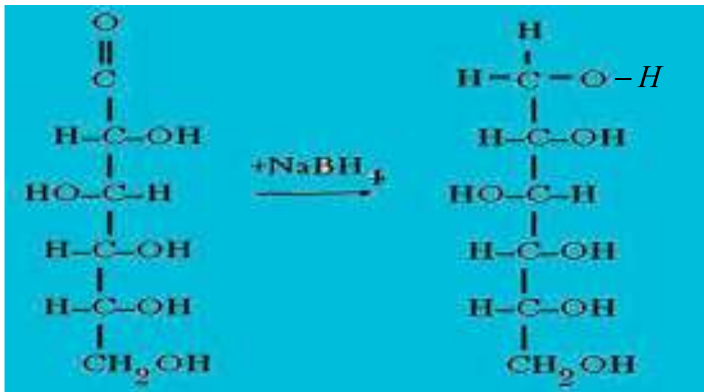


فعالیت

500g نمونهٔ ازمحلول 1.2% کتلوی گلوکوز با محلول معرف فهلنگ تعامل داده شده است، چه مقدار رسوب Cu_2O تشکیل خواهد شد؟ (کتلهٔ مالیکولی Cu_2O مساوی 143 و گلوکوز $C_6H_{12}O_6$ مساوی 180 است).

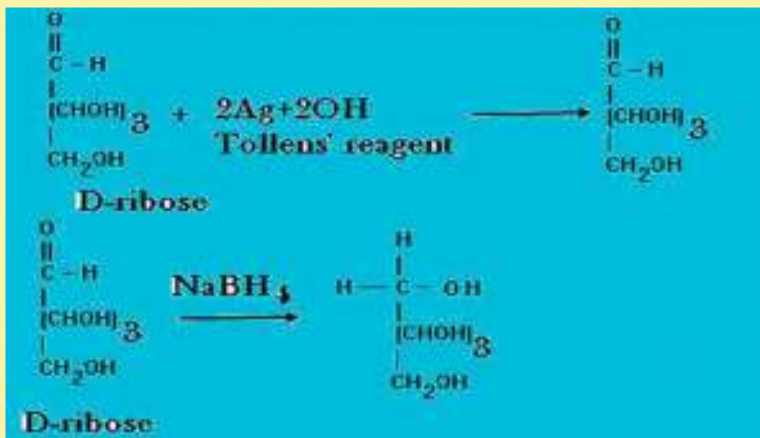
ارجاع مونوسکرایدها

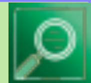
گروپ الدیهایدی و کیتونی مونوسکرایدها توسط ارجاع کننده‌های قوی ارجاع می گردد؛ به طور مثال: $D-C_6H_{12}O_6$ به مرکب $D-glucitol$ $(Sorbitol)$ توسط $NaBH_4$ یا H_2 در موجودیت کتلست ارجاع می گردد:



مثال: محصول تعامل D-ribose (an aldopentose) با تولین و $NaBH_4$ چه خواهد بود؟

حل:





فعالیت

محصول تعامل (aketopentose) (D-ribuose) با تولین و $NaBH_4$ چه خواهد بود؟

۲: دای سکرایدها

از تراکم و اتحاد دو مالیکول مونوسکرایدها و دی هایدریشن آن‌ها مالیکول دای سکراید حاصل می گردد که در بین دو مونو سکراید یک پل آکسیجنی برقرار می‌باشد.

خواص عمومی دای سکرایدها

1 – فورمول عمومی دای سکرایدها . $C_{12}H_{22}O_{11}$ است

2 – دای سکرایدها رنگ سفید را دارا بوده و دارای طعم شیرین است.

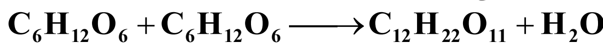
3 – مالیکول تمام دای سکرایدها به طرف راست چرخش نموده و نور را پولاریزیشن می‌نمایند.

4 – دای سکرایدها هایدرولیز شده و از هایدرولیز آن‌ها مونو سکرایدها حاصل می گردد.

5 –بوره یکی از دای سکرایدهای مهم بوده و دای سکرایدهای دیگر مهم لکتوز، مالتوز وسلبیوز می‌باشند.

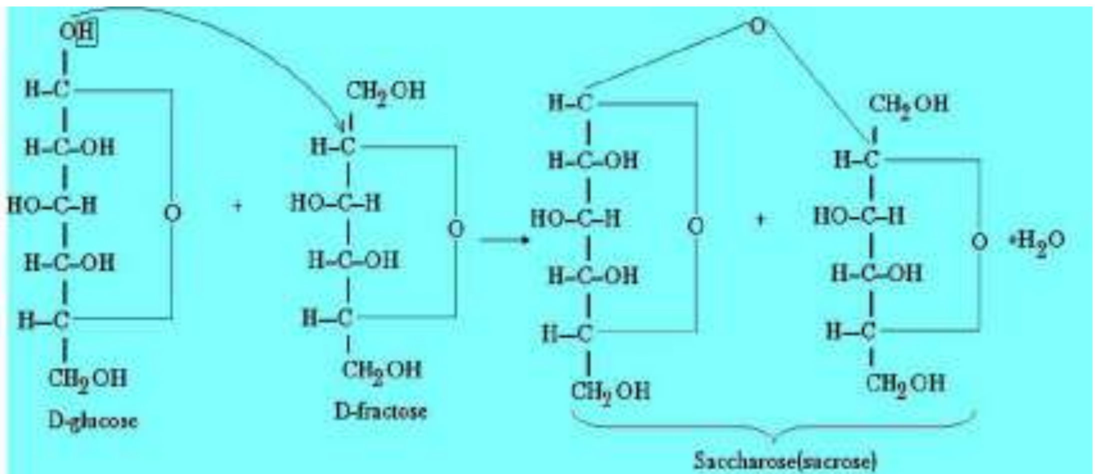
سکروز (بوره)

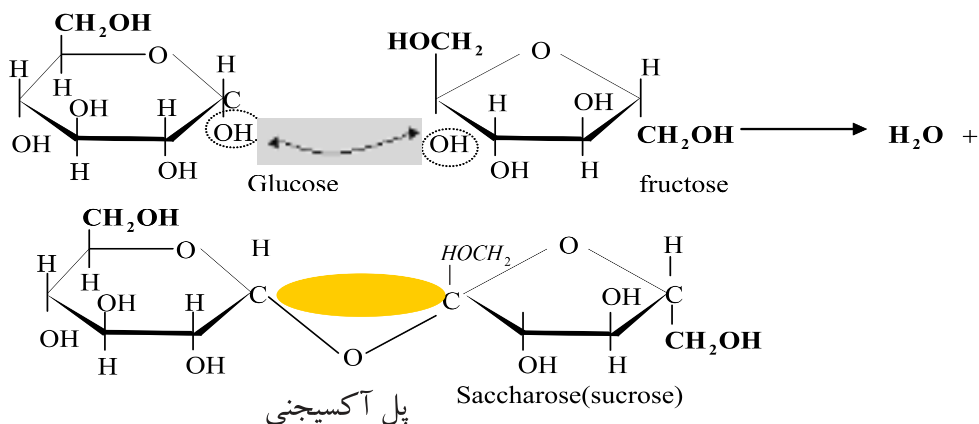
شکر در اثر اتصال یک مالیکول گلوکوز ویک مالیکول فرکتوز حاصل می گردد. هردو هگزوزهای ذکر شده توسط رابطهٔ گلایکوساید(glycoside) بین اتوم کاربن یک گلوکوز و کاربن دوم فرکتوز باهم وصل می گردد. شکر به طور فراوان در نباتات از قبیل لبلبو ونیشکر یافت می گردد که به طریقهٔ اکسترکشن و تصفیه از آن شکر خالص به دست می آید. شکر در آب به آسانی حل شده؛ اما در الکول کمتر حل می گردد. زمانی که بوره هضم می گردد، در این صورت در جگر گلوکوز و فرکتوز تشکیل شده و بعد از تشکیل در خون جذب می گردد:



$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

Glucose Fractose Sucrose

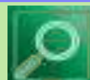




چون سکروز دارای گروپ کاربونیل نبوده؛ ازاین سبب با معرف‌های فهلنگ و تولین تعامل نکرده وهم خاصیت ارجاعی را دارا نمی‌باشد.



شکل (12 - 4) ذوب سکروز و ساختن شیرینی



فعالیت

تعیین مقدار شکر در یورین

بسیاری از نمک‌های عضوی گروپ الدیهایدی ویا کیتونی را در ساختمان خود دارا اند؛ ازاین سبب آن‌ها کمترمی‌توانند تا آیون‌های فلزی ازقبیل: Cu^{2+}, Hg^{2+} ، Bi^{3+} و Ag^{+} تشکیل دهند. زمانی که این نمک‌ها به کاربوکسلیک اسید اکسیدایز می گردند، این معلومات برای تعیین مقدار شکر در خون ویورین استعمال شده میتواند. گرچه برای تعیین مقدار شکر در خون و یورین میتودهای مختلفی به کاربرده می‌شود؛ اما مهم‌ترین آن‌ها استعمال محلول فهلنگ است. (مادهٔ که برای تعاملات کیمیاوی به کار می‌رود، به خصوص برای دانستن اینکه در مادهٔ مورد نظرما کدام مواد دیگر موجود است). شیوهٔ کار در این مورد قرارذیل است:

1 – در یک تست تیوب بالای یک مقدار محلول فهلنگ(I)، محلول $CuSO_4$ 70% را علاوه کنید.

2 – به مقدار مساوی حجم فهلنگ آماده شده(I)، (مقدار محلول سودیم پوتاشیم تار تاریت و سودیم هایدروکساید) را در تست تیوب بسازید که به حجم 100 میلی لیتر آب آماده شده باشد.

3 – محلول‌ها را در یکدیگر الی حاصل شدن رنگ آبی تاریک خوب حل نمایید.

4 – بعداز این محلول را خوب جوش بدهید. (رنگ آبی تاریک نباید غیر قابل دید گردد، در صورتی که غایب گردد، تست تیوب نا پاک است)

5 – بالآخره یورین ویا سیروم خون در محلول حاصل شده علاوه گردد (مقدار یورین نباید از مقدار محلول معرف زیاد باشد). در صورتی که یورین دارای شکر بوده باشد، رسوب سرخ ویا زرد در تست تیوب تشکیل می گردد.

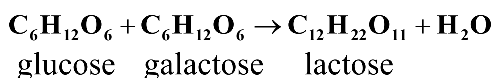
مقدار نورمال گلوکوز در خون باید در حدود 80 تا 120 ملی گرام باشد. توقف احتراق وفعالیت گلوکوز در خون به تولید هارمون انسولین ارتباط دارد:



شکل (۱۲–۵) تعیین اندازه شکر در خون

لکتوز (lactose)

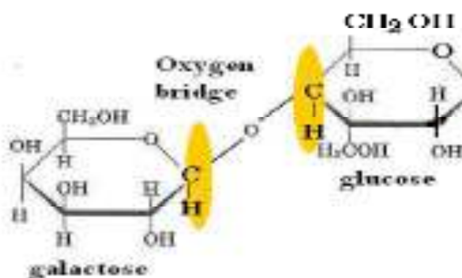
لکتوز به نام قند شیر نیز مشهور است، این قند در شیر حیوانات پستاندار موجود بوده که شیر انسان 6% وشیر گاو از % 4 لکتوز تشکیل شده است.



$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

glucose galactose lactose

ساختمان لکتوز قرارذیل است:

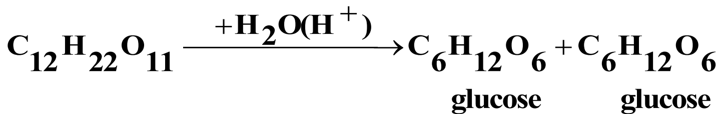


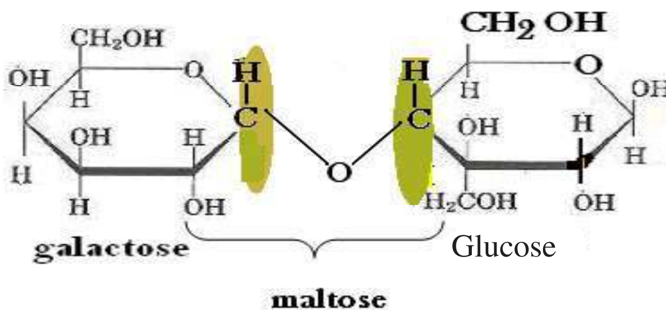


شکل (12 - 5) شیر منبع لکتوز

مالتوز (Maltose)

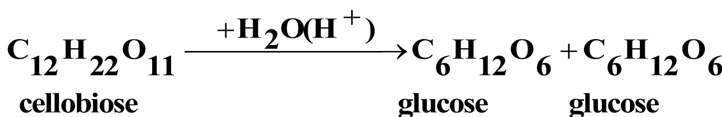
مالتوز نوع دای سکراید است که در دانه‌های جو و دیگر نباتات یافت می‌شود. این قند را می‌توان از نشایسته و کلایکوجن در اثر عمل انزایم امیلاز (Amylase) به دست آورد. این قند به حرارت $102-103C^{\circ}$ ذوب شده و از آن در تولید نوشابه‌ها و مواد غذایی استفاده به عمل می‌آید. در مالتوز گروپ الدیهایدی موجود بوده؛ ازاین سبب محلول فهلنگ را ارجاع و در موجودیت آب برومین به مالتونیک اسید(moltonic acide) مبدل می‌گردد. اگر مالتوز در موجودیت تیزاب‌ها هایدرولیز گردد، به گلوکوز مبدل می‌گردد:





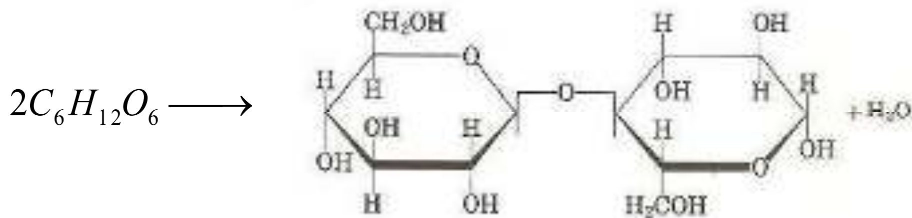
سلیوبیوز(cellobiose)

سلیوبیوز در نتیجهٔ هایدرولیز قسمی سلولوز تشکیل می‌گردد، اگر هایدرولیز ادامه داده شود، بالاخره دو مالیکول گلوکوز به دست می‌آید. سلیوبیوز مشابه مالتوز بوده و ایزومیر هندسی یک دیگر اند. دربعضی ممالک سلیوبیوز را از حرارت دادن چوب با تیزاب گرم به دست می‌آورند واز آن برای غذای حیوانات استفاده می‌کنند . در صورتی که سلیوبیوز هایدرولیز گردد، دو مالیکول گلوکوز حاصل می‌گردد:

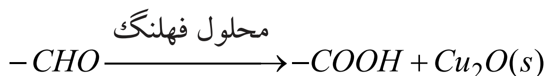


۳ – پولی سکرایدها (polysacarides)

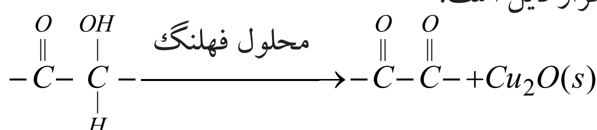
پولی سکرایدها از اتحاد واحدهای گلوکو پیرانوز با همدیگر درنتیجهٔ دی هایدریشن (Dehydration) آن‌ها تشکیل می‌گردد، در این مرکبات نشایسته نیز شامل بوده که ساختمان انشعابی و قابلیت هضم را دارا است؛ اما سلولوز که آنهم از زنجیر پولی سکرایدها به شکل رشته‌های طویل حاصل می‌گردد و چون این رشته‌ها با روابط هایدروجنی باهم متحد گردیده اند، ماده مقاوم بوده و غیر قابل هضم است. ساقه، ریشه و شاخچه‌های نبات از آن ساخته شده است:



برای تشخیص این قندها ازدیگر مرکبات ازمعرف فهلنگ استفاده به عمل می‌آورند که با گلوکوز رسوب قرمزی را تشکیل میدهد:



فرکتوز نیز مانند گلوکوز اکسیدی شده؛ اما اکسیدیشن آن در گروپ هایدروکسیل صورت می گیرد. قسمتی از اکسید یشن آن قرار ذیل است:



خواص عمومی

1 – فورمول عمومی پولی سکرایدها عبارت از $(C_6H_{10}O_5)_n$است.

2 – در جوانه‌ها وتخم‌های نباتات یافت می گردند.

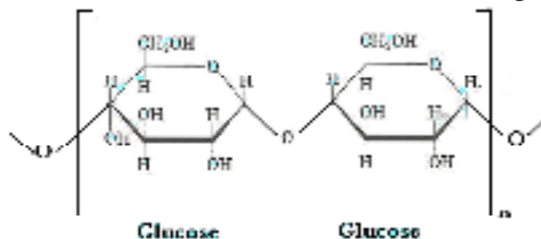
3 – پولی سکرایدها موادی اند که قابلیت کرستالیزیشن را دارا نبوده و بدون طعم اند، این مرکبات در آب والکول حل نشده؛ در صورتی که هایدرولیز گردند، به مونو سکرایدها تبدیل می گردند.

پولی سکرایدهای مهم عبارت اند از:

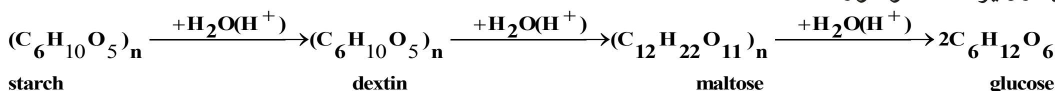
نشایسته(Starch)، گلایکوجن (Glycogen)، سلولوز (Cellulose) و دکسترین (Dextrin) است.

نشایسته(Starch)

یکی از مهم‌ترین مرکبات پولی سکرایدها نشایسته بوده که از ترکیب مالیکول‌های گلوکوز به اساس رابطهٔ گلایکوساید تشکیل می گردد. جواری، کچالو، برنج، ریشه هاو تخم‌های نباتات منابع مهم نشایسته اند. نشایسته منبع خوب غذایی بوده که یک مالیکول آن از هزارها مالیکول گلوکوز ساخته شده است، قسمتی از فورمول آن قرار ذیل است:



طوری که گفته شد، نشایسته در آب غیر منحل بوده؛ در صورتی که با آب حرارت داده شود، هایدرولیز آن صورت گرفته و به قندهای یک قیمته پارچه می‌شوند. نشایسته معرف فهلنگ را ارجاع ساخته و اگر با آیودین یک جا گردد، محلول آبی را تشکیل می‌دهد. نسبت موجودیت زیاد گروپ‌ها، این مرکب آب جذبان خوب می‌باشد. در نتیجهٔ حرارت دادن هایدرولیز نشایسته صورت گرفته و محصول هایدرولیز آن گلوکوز است:



$$\underset{\text{starch}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{+H_2O(H^+)} \underset{\text{dextin}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{+H_2O(H^+)} \underset{\text{maltose}}{(C_{12}H_{22}O_{11})_n} \xrightarrow{+H_2O(H^+)} \underset{\text{glucose}}{2C_6H_{12}O_6}$$



شکل (12 - 6) الف – کچالو منبع نشایسته ، ب – نان منبع نشایسته

گلایکوجن (Glycogen)

گلایکوجن نشایستهٔ حیوانی بوده که درجگر حیوانات موجود می‌باشدو نقش ذخیرهٔ انرژی را در حیوانات دارا است. کاربوهایدریت‌ها غذایی که به انرژی تبدیل نشده باشند، در جگر به گلایکوجن تبدیل شده و ذخیره می گردد. تعداد واحدهای گلوکوز در گلایکوجن به صدها هزار عدد بالغ می گردد. قسمتی از ساختمان پیچیدهٔ گلایکوجن با اتصالات **1,4′** و **1,6′** قرار ذیل است:



شکل (12 - 7). قسمتی از ساختمان پیچیدهٔ گلایکوجن با اتصالات **1,4′** و **1,6′**

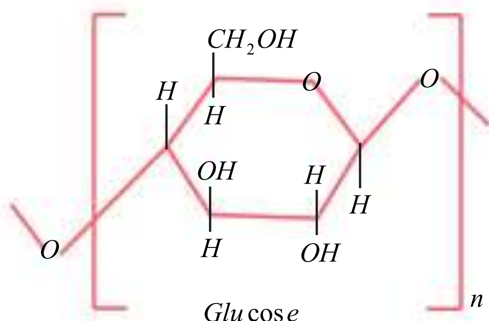
سلولوز (Cellulose)

یکی از پولی سکرایدهای مهم عبارت از سلولوز بوده که از اتحاد مالیکول‌های گلوکوز به اساس رابطهٔ گلوکوزید ساخته شده است و دارای 350واحد مونومیر می‌باشدکه کتلهٔ مالیکولی آن به 500000 بالغ می گردد. مقدار سلوز در طبیعت زیاد بوده ، دیوار حجرات نباتات ازاین مرکب ساخته شده است. منبع مهم سلولوز عبارت از چوب، علف، کتان وکنف است. سلولوز مادهٔامورف (Amorph)بوده ودر آب غیر منحل است، این مرکب برخلاف پولی سکرایدهای دیگر در مقابل تیزاب‌ها والقلی‌ها از

خود مقاومت نشان میدهد؛ اما در موجودیت حرارت وفشار بلند توسط تیزاب رقیق هایدرولیز گردیده و به گلوکوز مبدل می گردد:



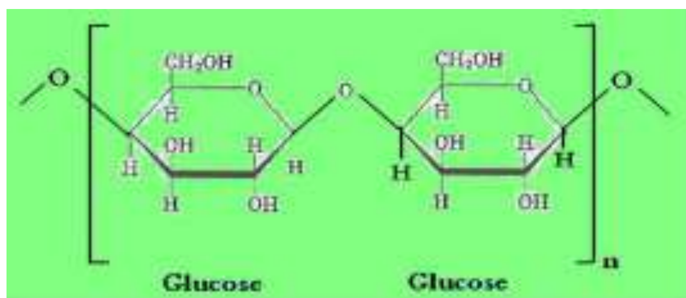
$$Cellulose \xrightarrow{+H_2O,H^+} Cellobiose \xrightarrow{+H_2O,H^+} glucose$$





شکل (12 - 8) چوب نوعی از پولیمیرهای سلولوز

سلولوز ونشایسته هریک از عین مونومیرهای گلوکوز ساخته شده اند؛ اما تفاوت بین آن‌ها از لحاظ نصب واحدهای گلوکوز با یک دیگر می‌باشند. در نشایسته پل آکسیجنی بین واحدهای گلوکوز در موقعیت الفا **(α)** قرار داشته ودر سلولوز پل آکسیجنی واحدهای گلوکوز در موقعیت بیتا **(β)** قرار دارد.



۱۲– ۲ پروتین‌ها

پروتین‌ها نوعی از پولیمیرهای طبیعی بوده که به طور تقریبی ۱۵ فیصد بدن انسان‌ها را تشکیل داده و وظایف متعددی را در بدن انجام می‌دهند. پروتین‌های رشتوی (Fibres proteins) اجزای اساسی انساج و پوست بدن بوده و پروتین‌های دیگر در مایعات وخون موجود بوده که باعث انتقال آکسیجن، شحمیات ودیگر مواد به حجرات شده که درعملیهٔ میتابولیزم سهم می گیرد؛ همچنان هارمون‌ها؛ از قبیل: انسولین وانزایم‌ها نوعی از پروتین‌ها می‌باشند.

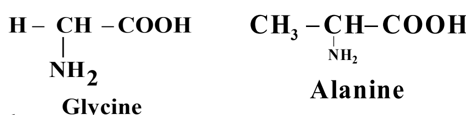
پروتین‌ها اجزای اساسی مواد غذایی بوده، اکثر مواد غذایی حاوی پروتین است، گوشت سرخی، سبزیجات، حبوبات؛ مانند: نخود و لوبیا غنی از پروتین‌ها میباشند. پروتین‌های مواد غذایی در عضویت بدن و سیستم هاضمه به اجزای کوچک؛ یعنی امینو اسیدها پارچه شده و این امینواسیدها در حجرات دوباره به پروتین‌های ضروری اعضای بدن تبدیل می گردد. چون جز اساسی پروتین‌ها امینو اسیدها بوده؛ بنابراین باید درمورد امینواسیدها معلومات ارائه گردد:

۱۲-۲-۱: امینواسیدها (Amino acides)

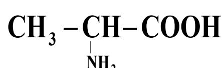
اگر یک و یا چندین اتومهایدروجن، کاربن‌های مالیکول کاربوکسلیک اسیدها به $-NH_2$ (امین) تعویض گردد. امینواسیدهای مربوط آن‌ها حاصل می‌گردد؛ به طورمثال: $NH_2 - CH_2 - COOH$ نوعی از امینواسیدهای است که در نتیجه تعویض یک اتومهایدروجن بقیه میتایل استیک اسید توسط گروپ امین حاصل گردیده است.

نامگذاری امینواسیدها

باوجودی که بیوشیمی دانان‌ها برای امینواسیدها نام‌های مروجه (Trivel) تعیین نموده اند؛ اما امینو اسیدها را می‌توان به طور سیستماتیک نیزنامگذاری کرد. نام‌های مروجهٔ بعضی ازامینو اسیدها قرارذیل ارائه می گردد.

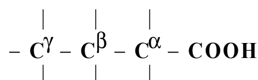


نام‌های بین المللی این دو امینو اسید طبق توضیحات ذیل صورت می‌گیرد. چون الانین مشتق از Propanoic acide است و گروپ $-NH_2$ بالای کاربن نمبر(2) قراردارد. (البته همیشه باید کاربن گروپ کاربوکسیل کوچکترین نمبررا به خود اختیارمی کند)؛ بنابراین نام سیستماتیک الانین عبارت است از:

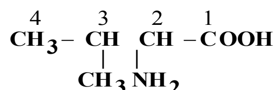


2 – amino propanoic acide

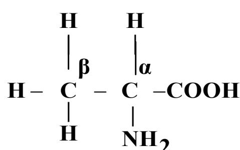
قابل یاد آوری است که گروپ $-COOH$ همیشه در یک انجام زنجیر قرار دارد. اتوم کاربنی که به گروپ $-COOH$ رابطه دارد، بنام الفا (α) و کاربن دیگربنام بیتا β و γ گاما مسمی می‌باشد.



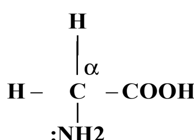
امینواسیدهای که گروپ $-NH_2$ آن‌ها درکاربن α الفاء نصب باشد بنام α-**aminoacides** یاد شده و اگر در کاربن β نصب باشد، بنام β-aminoacides یاد می گرددواگر درکاربن γ قرار داشته باشد بنام γ – امینواسید (**γ – amino acides**) یاد می‌شود؛ به طورمثال:



3 – methyl 2 – aminobutan oicacide
(α–Valine)



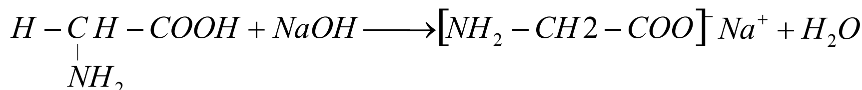
α–aminopropanoic acide



α–aminoethanoicacide
Glycine

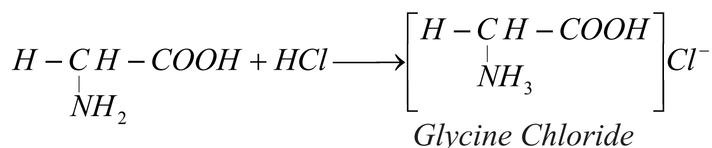
خواص امینواسیدها

نسبت موجودیت گروپ $-NH_2$ و $-COOH$ در ترکیب امینو اسیدها، این مرکبات خاصیت امفوتریک را دارا بوده؛ یعنی هم خواص تیزابی و هم خواص قلوی را از خود نشان می‌دهد. تعامل سودیم هایدروکساید را با گلایسین قرار ذیل ملاحظه می‌نمایم:



$$H-\underset{\substack{|\\NH_2}}{C}H-COOH + NaOH \longrightarrow [NH_2-CH2-COO]^- Na^+ + H_2O$$

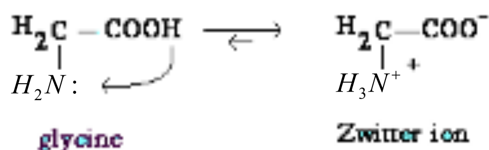
در محیط تیزابی امینواسید قرار ذیل به ملاحظه می‌رسد:



$$H-\underset{\substack{|\\NH_2}}{C}H-COOH + HCl \longrightarrow \left[H-\underset{\substack{|\\NH_3}}{C}H-COOH\right]Cl^-$$

Glycine Chloride

امینو اسیدها در حالت جامد به شکل آیون دو قطبی خود را تبارز داده؛ طوری‌که گروپ کاربوکسیل آن به شکل آیون کاربوکسیلیت $(-COO^-)$ و گروپ امین آن به شکل آیون امونیم $(-NH_3^+)$ تبارز یافته که به نام امفی آیون (Amph ion) یا سویتر آیون (Zwitter ion) یاد می گردد:





شکل (12 - 9) ماهی منبع مهم پروتین

جدول (12 – 1) 20 امینو اسید مهم بیالوجیکی

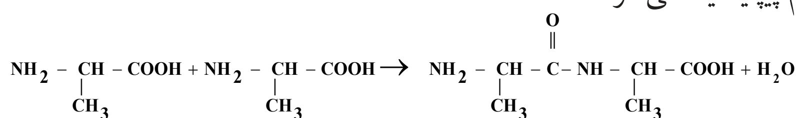
نام	نام معمولی	سمبول	فورمول
گلاسین	Glycine	Gly	$H-CH(NH_2)-COOH$
الانین	Alanine	Ala	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$
والین	Valine	Val	$CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$
لیوسین	Leucine	Leu	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
ایزولیوسین	Isoleucine	Ile	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$
سیرین	Serine	Ser	$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
تیریونین	Threo nine	Thr	$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$
سستین	Cysteine	Cys	$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
میتونین	Methionine	Met	$CH3-S-CH_2-CH_2\ CH(NH_2)-COOH$
اسیداسپارتیک	aspartiqaeacide	asp	$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

$H_2N-CO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Asn	Aspargine	اسپارژین
$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Clu	Acideglutamiqae	گلوتامیک اسید
$H_2N-CO-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Cln	Glutamin	گلوتامین
$H_2N-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Lys	Lysine	لیزین
$H_2N-C(=NH)-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Arg	Arginine	آرژینین
$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Phe	Phenylalanine	فنیل آلائین
$HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Tyr	Tyrosine	تیروزین
(indole ring, N–H) $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Try	Tryptophane	تریپتوفان
(imidazole ring, N, NH) $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	His	Histidine	هیستیدین
(pyrrolidine ring, N–H) $-COOH$	Pro	Proline	پرولین

۱۲ -۲ – ۲: پولی پپتیدها و پروتین‌ها

پروتین‌ها واحدهای ساختمانی مشخص را دارا اند که عبارت از امینواسیدها می‌باشند. پروتین‌های تمام موجودات حیه از امینواسیدها ساخته شده است. در ساختمان پروتین‌ها بیش از بیست نوع امینواسید شامل بوده و نوعی از پولیمیرهای مغلق می‌باشند؛ لاکن نایلون نیز نوع پولیمیربوده؛ اما در ترکیب آن‌ها

صرف یک نوع مونومیر شامل می‌باشد. اعضای بدن انسان قادر به سنتیز پانزده نوع امینواسید بوده تا به حیات خود ادامه دهند؛ اما پنج نوع امینواسید دیگر ازطریق خوردن مواد غذایی داخل بدن می گردند؛ ازاین سبب به نام امینواسیدهای اساسی یاد می‌شوند. مالیکول‌های که حد ا قل از دو امینواسید ساخته شده باشند، بنام پیپتید یاد می گردند.



$$NH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH+NH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH \rightarrow NH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH+H_2O$$

رابطهٔ $-CO-NH-$ به نام رابطهٔ پیپتایدی یاد می گردد و امینو اسید انتهایی را قسمت باقیمانده ویا (Residue) یاد می‌نمایند. زنجیرپولی پیپتایدها بیش از صدها انشعاب انتهایی را دارا بوده و توسط روابط پیپتایدی انتظام حاصل کرده اند. زنجیر پولی پیپتایدی که باقی مانده نداشته باشد، بنام اولیگواسید یاد می گردد. امینواسیدهایی که در انجام‌های شان دو گروپ $COOH-$ موجود باشد، در محلول‌های آبی خاصیت اسیدی بیشتر را دارا بوده که مثال آن را با درنظرداشت جدول (12 - 1) میتوان اسپاراتیک اسید و کلوتامیک اسید ارایه کرد. اگر گروپ $COOH-$ به امااید ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$) تبدیل گردد، این امین اسید به اسپاراکین و کلوتامین تبدیل می‌شود. اگر تعداد گروپ NH_2- نسبت به گروپ های $COOH-$ زیاد باشد، چنین نوع امینواسیدها نوع قلوی است. درمحلول‌های آبی این نوع امینواسیدها دارای pH قلوی می‌باشند که مثال آن‌ها را میتوان لایسین، ارژنین وغیره ارایه کرد. محلول‌های آبی همچو امینواسیدها خواص قلوی را دارا بوده و $pH > 7$ است، ارژنین امینواسید خاصی در سپرم انسان و در مایع سفید رنگ تناسلی ماهیان مذکر موجوداست. سیستین(Cysteine) نوعی از امینواسید سلفرداربوده و زنجـــیرآن به $S-H-$ ختم می گردد و میتیونین (Methionine) نوع دیگر امینواسید سلفرداراست که سلفردرآن به شکل گروپ وظیفوی $S-CH_3-$ موجود است، این امینواسید نقش اساسی و غیرقابل تعویض را درکنترول عمل اکسیدیشن و ریدکشن اعضای بدن موجودات حیه دارا بوده و آن را تأمین می‌نماید. اکثر امینواسیدها دارای زنجیرکاربنی الیفاتیک بوده؛ اما امینواسید میتایل الانین، تایروزین و ترپتوفان متشکل از یک هسته اروماتیک می‌باشند که به واسطه نایتریک اسید تشخیص آن ممکن است. این امینواسیدها تعامل تعویضی را با نایتریک اسید انجام داده و مرکبات نایترو را تشکیل میدهد، روی همین علت است که در نتیجه تماس دست‌ها با نایتریک اسید رنگ پوست دست زرد می گردد. اگر سفیدی تخم مرغ هایدرولیزگردد، امینواسیدهای اروماتیک حاصل می‌شود.

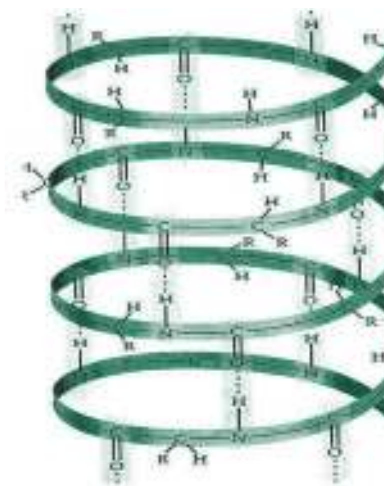
تبدیل پیپتایدها به پروتین‌ها

گروپ $COOH-$ یک دای پیپتاید با گروپ NH_2- امینواسیدهای جدید تعامل نموده، به ترای پیپتاید مبدل گردیده ودرانجام زنجیر آن بازهم گروپ $COOH-$ موجود می‌باشد که آن نیز به نوبه خود باگروپ NH_2- امینواسید دیگری تعامل نموده و در نتیجه پیپتایدها به پروتین‌ها تبدیل می گردد. اگر مالیکول کمتر از 35 امینواسید داشته باشد، بازهم به نام پیپتاید یاد شده و اگر بیشتر از آن باشد، به نام

پروتین یاد می گردد. بعضی از پروتین‌ها به تعداد 26 هزارامینواسید را دارا اند که کتله مالیکولی آن‌ها درحدود. $40000 g/mol$ است. درحقیقت پروتین‌ها مکرومالیکول‌ها بوده و ساختمان اولیهٔ یک پروتین با شناخت امینواسیدهای تشکیل دهندهٔ آن ونظمی که آنهارا به یکدیگر ارتباط داده یکدیگر اند، مشخص می گردد؛ بطورمثال: تشکیل یک ترای پیپتاید راکه متشکل ازسه امینواسید: الانین، سیرین وسیستین است، درنظرگرفته که به شش روش این سه مرکب باهم ترکیب می گردند:

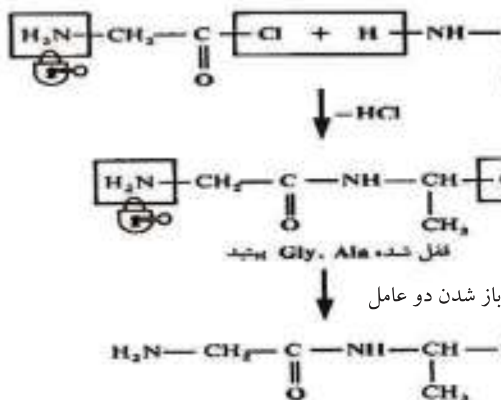
Ala	Ser	Cys	Ala	Cys	Ser
Ser	Cys	Ala	Ser	Ala	Cys
Cys	Ala	Ser	Cys	Ser	Ala

این سه پروتین ساختمان به طور مکمل متفاوت را از همدیگردارا اند.(با وجودی که مواد اولیه آن‌ها باهم یکسان می‌باشند) وخواص فزیکی و کیمیاوی مختلف را دارا می‌باشند ، با درنظرداشت این نمونهٔ ساده میتوان گفت که با 20 امینواسید فعال بیالوژیکی طبعیت توانسته اند تا تعداد غیر قابل شمارش پروتین هارا تشکیل دهد که تعداد تقریبی آن به 10^{12} نوع پروتین در عالم حیوانات و نباتات تخمین گردیده است.



شکل (12 - 11) پروتین

تعامل ذیل تشکیل دای پیپتایدهای الانین و کلاسین را مشخص می‌سازد.

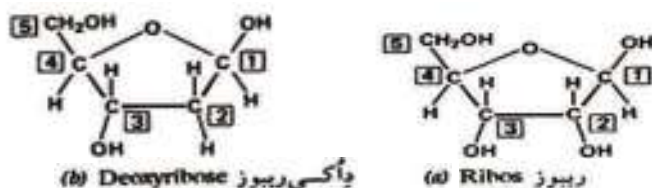


۱۲ - ۳ : دی ا کسی رایبوزنوکلیک اسید (D.N.A) و رایبوزنوکلیک اسید (R.N.A)

پیچیده‌ترین مالیکول‌های عضوی «دای اکسی رایبوزنوکلیک اسید.(D.N.A)» است و در هستهٔ تمام حجرات اجسام حیه موجود است که برای کنترول تولید پروتین‌های مختلف و انتقال اطلاعات جنیـــتکی (وراثت) ازیک نسل به نسل دیگر ایفای وظیفه می‌نماید. مالیکول D.N.A انسان‌ها بسیار بزرگ بوده و طول آن بعد از خروج از هسته به2 متر بالغ می گردد.

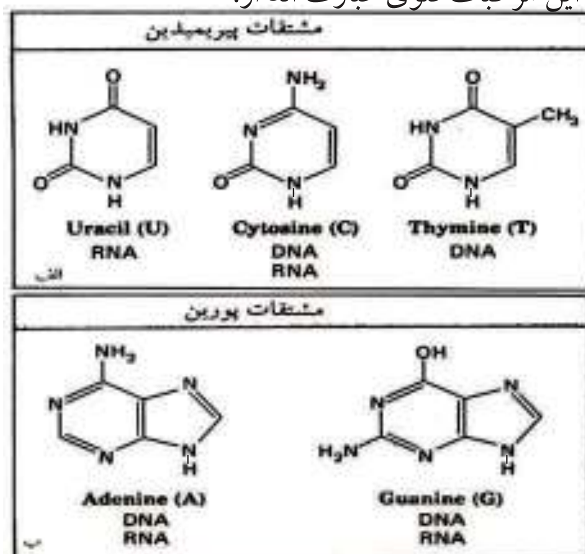
مالیکول رایبوزنوکلیک اسید (R.N.A) مشابه به مالیکول D.N.A بوده؛ اما نسبت به آن کوچک می‌باشد این مالیکول اطلاعات جمع آوری شده ارثی را که توسط D.N.A صورت گرفته است، به خارج از هسته انتقال میدهد.

طریقهٔ خوب برای شناخت ساختمان D.N.A عبارت از مطالعهٔ ساختمان مواد اولیه آن است. D.N.A نوع پولیمیری است که درآن واحدهای تکراری از مالیکول‌های تغییریافتهٔ قند رایبوز به ساختمان فورانوزشامل است. تغییر ساختمان رایبوز که فورانوز گفته شده است، عبارت از حذف اتوم آکسیجن مرتبط به کاربن (2) است، در این صورت رایبوز به مالیکول دی اکسی رایبوز تبد یل می گردد که فورمول آن قرارذیل است:



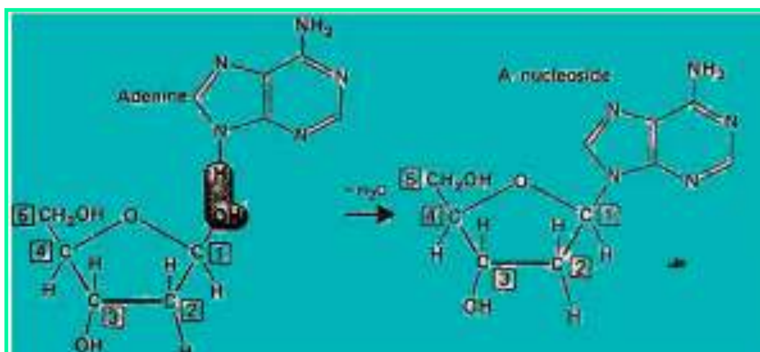
(b) Deoxyribose دآکسی‌ریبوز (a) Ribos ریبوز

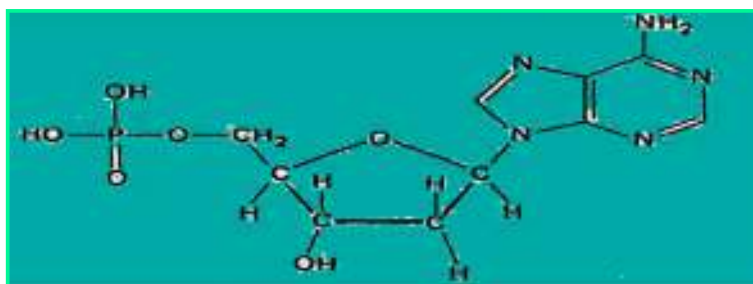
مونومیر در D.N.A دی اکسی رایبوز می‌باشد. در کاربن نمبر(1) آن القلی‌های نوع نایتروجن دار متوصل گردیده که رابطهٔ کوولینت را برقرار می‌نماید (در این نوع القلی‌ها نایتروجن دوالکترون آزاد خودرا ازدست می‌دهد.) این مرکبات قلوی عبارت اند از:



طوری که دیده می‌شود مقدار القلی‌ها ۵ نوع بوده. چهارنوع آن در D.N.A موجود بوده و عبارت از

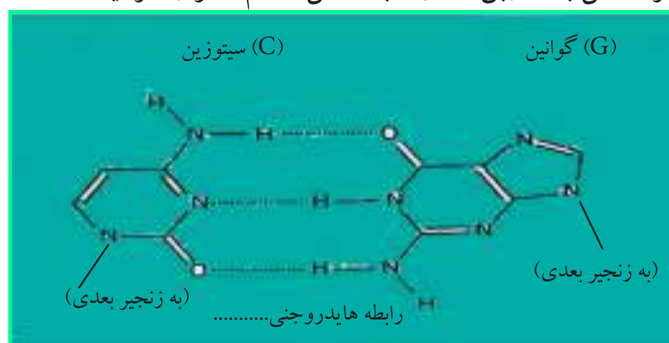
I ، A، G و Cy بوده که به کاربن (1) دی اکسی رابیوزنوکلیک اسید رابطه دارند.

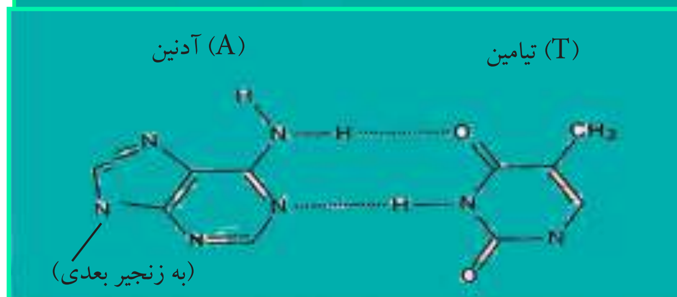


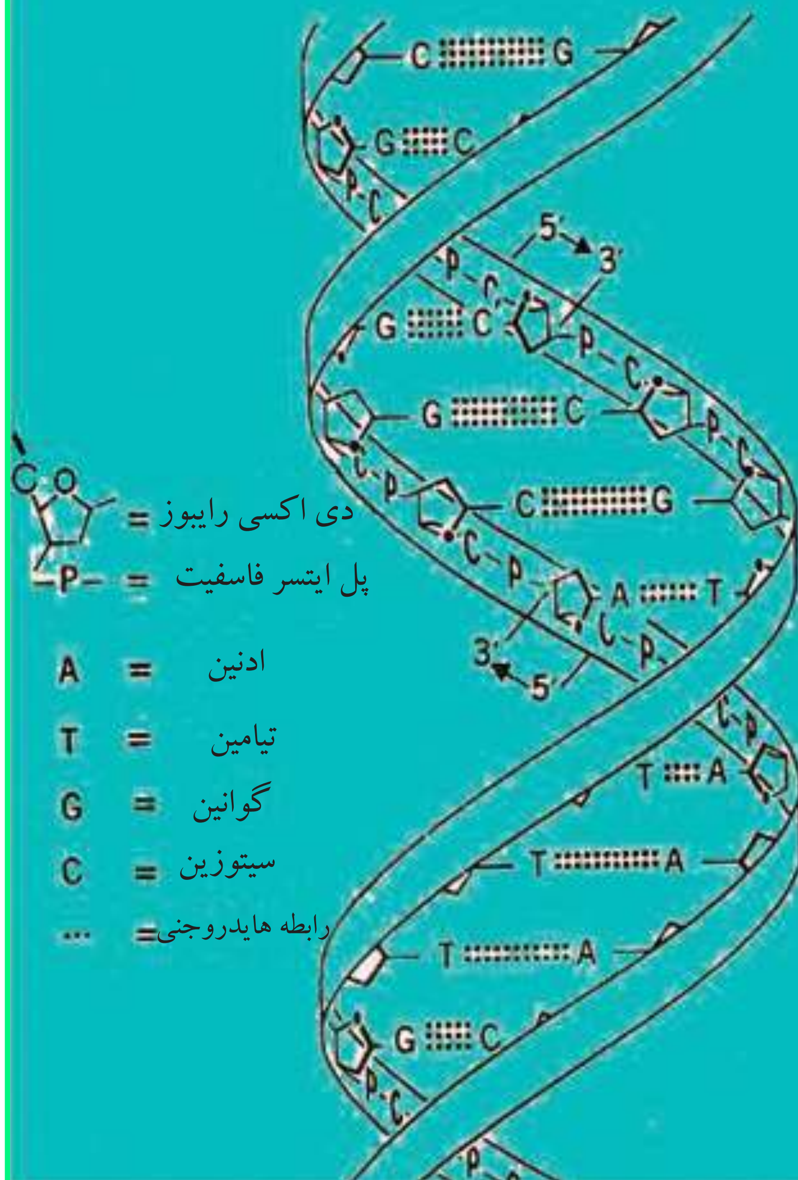


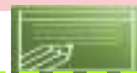
بعد از صورت گرفتن تعامل فوق، تعامل فاسفوریک اسید با دی اکسی رایبوز صورت گرفته که اسکلیت مالیکول DNA را تشکیل می‌دهد:

در فورمول ذیل قسمتی از زنجیر پولی نوکلیوئیک اسید مالیکول DNA ارائه شده است که در آن رابطهٔ هرفاسفیت ایستر متصل به کاربن ۳ و ۵ به شکل منظم تکرار گردیده است:






رابطه هایدروجنی.............
C G
G C
P C
5' 3'
G C
G C
C G
A T
3' 5'
T A
T A
T A
G C
دی اکسی رایبوز =
-P- = پل ایتسر فاسفیت
A = ادنین
T = تیامین
G = گوانین
C = سیتوزین
... = رابطه هایدروجنی



خلاصهٔ فصل دوازدهم

* پولیمیرها مرکباتی اند که مالیکول‌های آن‌ها از اتصال چندین مالیکول‌های کوچک تشکیل گردیده اند، مالیکول‌های کوچکی که پولیمیرها را تشکیل می‌دهند، به نام مونومیرها (Monomers) یاد می‌شوند.

* کاربوهایدریت‌ها مرکبات مهم حیاتی بوده که در حیات روزمرهٔ ما در عرصه‌های مختلف به کار می‌روند.

* کاربوهایدریت‌ها را بنام هایدریت‌های کاربن نیز یاد می‌نمایند، چون فورمول بسیط آنها $C_nH_{2n}O_n$ ویا $C_n(H_2O)_n$ است؛ بنابراین به شکل کاربن آبدار به ملاحظه می‌رسند.

* گلوکوز دارای گروپ وظیفوی الکولی و الدیهایدی بوده و زنجیری نسبتاً بلند و قابلیت انعطاف را دارا است.

*کاربوهایدریت‌ها به دودسته تقسیم شده اند که عبارت از ساده و مغلق می‌باشند. قندهای ساده به نام (Simplesugars) یامونوسکرایدها (Monosacharidos) یاد می‌شوند.

* مونوسکرایدها نوع کاربو هایدریت‌های اند که هایدرولیز نه گردیده و تعداد اتوم‌های کاربن در مالیکول آن‌ها 3 الی 9 اتم می‌باشد.

*از تراکم و اتحاد دو مالیکول مونوسکرایدها و دی هایدریشن آن‌ها مالیکول دای سکراید حاصل می گردد که در بین دو مونو سکراید یک پل آکسیجنی برقرار می‌باشد. فورمول عمومی دای سکراید ها $C_{12}H_{22}O_{11}$ است.

* پولی سکرایدها از اتحاد واحدهای گلوکو پیرانوز با همدیگر در نتیجهٔ دی هایدریشن (Dehydration) آن‌ها تشکیل می گردد، این مرکبات شامل نشایسته و سلولوز است.

*پروتین‌ها نوعی از پولیمیرهای طبیعی بوده که تقریبا 15 فیصد بدن انسان‌ها را تشکیل داده و وظایف متعددی را در بدن انجام می‌دهند.

*اگر یک و یا چندین اتوم‌هایدروجن کاربن‌های مالیکول کاربوکسلیک اسیدها به $-NH_2$ (امین) تعویض گردد. امینواسیدهای مربوط آن‌ها حاصل می گردد.

*نسبت موجودیت گروپ $-NH_2$ و $-COOH$ در ترکیب امینو اسیدها، این مرکبات خاصیت امفوتریک را دارا بوده؛ یعنی هم خواص تیزابی و هم خواص قلوی را دارا می‌باشند

*درساختمان پروتین‌ها بیش از بیست نوع امینواسید شامل بوده و نوعی از پولیمیرهای مغلق می‌باشند.

*اگر مالیکول پولیمیر کمتر از 35 امینواسید داشته باشد، بازهم بنام پیپتاید یاد شده و اگر بیشتر از آن باشد، بنام پروتین یاد می گردد.

*پیچیده‌ترین مالیکول‌های عضوی «دای اکسی رایبوزنوکلیک اسید.(D.N.A)» است و درهستهٔ تمام سلول‌های اجسام حیه موجود است که برای کنترول تولید پروتین‌های مختلف و انتقال اطلاعات جنیـــتکی (وراثت) ازیک نسل به نسل دیگر ایفای وظیفه می‌دارد.

*مالیکول رایبوزنوکلیک اسید (R.N.A) مشابه به مالیکول D.N.A بوده؛ اما نسبت به آن کوچک می‌باشد این مالیکول اطلاعات جمع آوری شده ارثی را که توسط D.N.A صورت گرفته است، به خارج از هسته انتقال می‌دهد.

تمرین فصل دوازدهم

1 - کدام مواد را در خانهٔ خود می‌بینید که کاربوهایدریت‌ها در آن شامل باشند؟ تعداد آن‌ها را نام ببرید.

2 - کدام کاربو هایدریت‌ها در حیات انسانها مهم بوده؟ آن‌ها را نام ببرید.

3 - کدام کاربو هایدریت‌ها را در محیط ماحول خود می‌بینید؟ آن‌ها را نام ببرید.

4 - معادلهٔ فوتوسنتیز را به درستی تحریر و مواد اولیهٔ آن را نام ببرید.

5 - به اساس کدام گروپ‌های وظیفوی کاربوهایدریت‌ها از هم فرق می‌دارند؟ در مورد معلومات ارائه نمایید.

6 - کدام اکسیدایز کننده‌ها را می‌توان برای اکسیدیشن کاربوهایدریت‌ها به کاربوکسلیک اسیدها به کاربرد؟ در مورد معلومات دهید.

7 - فور مول‌های عمومی امینو اسیدها و پروتین‌ها را تحریر و در مورد توضیحات دهید.

8 - فرق بین امینو اسید وپروتین چیست؟در مورد معلومات دهید.

9 - چند امینواسید مهم را که در اورگانیزم موجودات حیه موجود میباشند، نام ببرید.

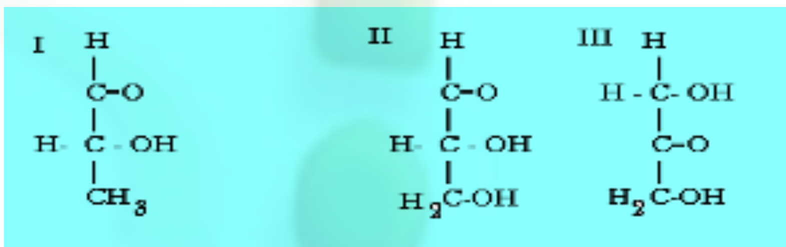
10 - شکل امفی آیون الانین را تحریر دارید.

سوالات چهار جوابه

1 - کاربوهایدیت‌ها مرکبات ---- اند که دارای گروپ الدیهایدی یا کیتونی می‌باشند.

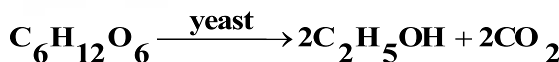
الف - ایستر ب - ایتر ج - پولی ایستر د - پولی هایدروکسی

2 - کدام یکی از فورمول‌های ذیل کاربوهایدریت‌ها را افاده می کنند :



الف - تنها III ب - تمام ها II ج - تنها I د - III و II

3 - تعامل گلوکوز در موجودیت خمیر مایه قرارذیل است:



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{yeast} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

چقدر ایتایل الکول از 90گرام گلوکوز 60% به دست خواهد آمد؟

الف – 13.8   ب- 27.6   ج – 23   د – 32.2

4 – در فورمول مونوسکرایدها کدام گروپ‌ها موجود است؟

الف-الدیهایدی   ب – کیتونی   ج – هایدروکسیل   د – همه درست است.

5 – مالیکول رایبوزنوکلیک اسید (R.N.A) مشابه به مالیکول --- بوده؛ اما نسبت به آن کوچک می‌باشد

الف – D.N.A   ب – ATP   ج – الف و ب هردو   د- هیچکدام

6 – نام مرکب $CH_3 - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - COOH$ عبارت است از:

الف – **Alanine** ب – الانین   ج – الف و ب هردو   د- هیچکدام

7 – پروتین‌ها واحد ساختمانی مشخص را دارا اند که عبارت از --- می‌باشند:

الف – امایدها   ب – اولیگو اسیدها   ج – امینواسیدها   د – امونیا

8 – به تعداد ----- امینواسید فعال بیالوژیکی طبیعت توانسته اند تا تعداد غیر قابل شمارش پروتین هارا تشکیل دهد.

الف – 100   ب – 20   ج – 16   د – 10^{12}

9 – تعداد تقریبی پروتین‌های تشکیل شده درعالم حیوانات و نباتات از امینواسیدها به ----- بالغ می گردد:

الف – 10^{12} ب – 1110   ج – 20000   د – 400000.

10 – تعداد اتوم‌های کاربن در مالیکول مونوسکرایدها --- الی --- اتوم می‌باشند:

الف – 20 الی 30   ب – 20 الی 40   ج – 3 الی 9   د – 10 الی20

11 – گروپ **COOH**– یک دای پیپتاید با گروپ NH_2– امینواسیدهای جدید تعامل نموده به --- مبدل می گردد:

الف – ترای پیپتاید   ب – پیپتاید   ج – امسنواسید   د – هیچ کدام

12 – نسبت موجودیت گروپ NH_2– و **COOH**–در ترکیب امینو اسیدها، این مرکبات خاصیت--- را دارا اند:

الف – دوگانه   ب – تیزابی وقلوی   ج – امفوتریک   د – تمام جواب‌ها درست است.

فصل سیزدهم

پولیمیرهای مصنوعی

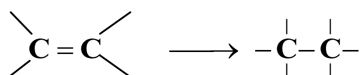


در فصل دوازدهم در مورد پولیمیرها معلومات ارائه گردید، دانسته شد که پولیمیرها به دودسته تقسیم گردیده اند که عبارت از پولیمیرهای طبیعی و مصنوعی می‌باشند. راجع به پولیمیرهای طبیعی درفصل قبلی معلومات ارائه گردید؛ اما در مورد پولیمیرهای مصنوعی معلومات ارائه نشده است، در این فصل مطالعه می‌نماییم که پولیمیرها ی مصنوعی چیست و چطور می‌توان پولیمیرها را به طور مصنوعی به دست آورد؟ پولیمیرهای مصنوعی مهم کدام‌ها اند؟ از پولیمیرهای مصنوعی در کدام عرصه‌ها می‌توان استفاده کرد؟

در این فصل راجع به پولیمیرهای متراکم شده و جمعی معلومات به دست آورده و از کاربرد آن‌ها در امور حیاتی معلومات حاصل خواهیم کرد.

۱۳–۱: پولیمرهای جمعی مصنوعی

اگر واحدهای پولیمیرها (مونومیرها) باهم یک جا گردد، پولیمیرهای حاصل شده که نوع پولیمیرهای جمعی میباشند. جدول (1 – 13) پولیمیرهای جمعی را با مونومیرهای آن‌ها و مورد استعمال شان نشان می‌دهند. پولیمیرها موادی اند که از مونومیرها ساخته شده اند و در ترکیب مالیکولی مونومیرها اتوم‌های عناصر متشکله رابطهٔ دوگانه را دارا اند که این رابطهٔ دوگانه در اثر عملیهٔ پولیمرایزیشن (Polymerization) به رابطهٔ یگانه تبدیل می‌گردد:

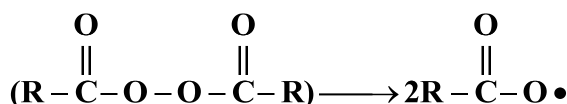


جدول (1 – 13) بعضی از مثال‌های پولیمیرهای جمعی و مونومیرهای آن‌ها

نام وفورمول مونومیر	فورمول پولی میر	نام پولیمیر	کاربرد
$CH_2=CH_2$ Ethylene	$-(CH_2-CH_2)_n-$	پولی ایتلین	پایپ، بوتل‌های پلاستیکی
$CH_2=CH-CH_3$ propylene	$-\left(CH_2-CH_2 \;\vert\; CH_3\right)_n-$	پولی پروپلین	فرشها، بوتل‌های-پلاستیکی
$CH_2=CHCl$ Venyl chloride	$-\left(CH_2-CH \;\vert\; Cl\right)_n-$	پولی وینایل کلوراید	پایپ، سیرامک، فرش اطاق، لباس
$CH_2=CH \;\vert\; CN$ Acrylntryl	$-\left[CH_2-CH \;\vert\; CH\right]_n-$	پولی اکریل نایتریل (PAN)	قالین ودستگاه بافنده‌گی
$CF_2=CF_2$	$-(CF_2-CF_2)_n-$	پولی ترا فلورو میتیلین	پوشش ناسوز
$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ Methyl metha agrilat	$-(CH_2-C(CH_3)COOCH_3)_n-$	پولی میتایل میتا اگریلت	سامان بتری ووسایل خانه
$CH_2=CH-CH=CH_2$ Butadiene; $CH_2=CH$ (حلقه بنزین) Styrene	$-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ (حلقه بنزین)	پولی بیوتاداین وپولی ستیارین (SBR)	عایق حرارتی، سامان بازیچهٔ رابر مصنوعی

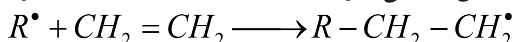
۱۳–۱–۱: پولی ایتلین

اگر مالیکول‌های ایتلین به حرارت $250C^{\circ}$، فشار **1000 – 3000at** و موجودیت پراکسایدهای عضوی پولیمرایزیشن گردد، پولی ایتلین (Polyethylene) حاصل می گردد. میخانیکیت تعامل آن طوری است که پراکساید عضوی $(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R)$ را حرارت داده و درنتیجه به دو رادیکال که به $2R^{\bullet}$ نشان داده می‌شود، تبدیل می گردد:



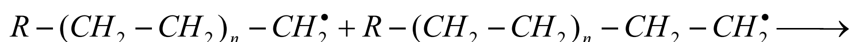
$$(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R) \longrightarrow 2R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\bullet$$

رادیکال‌های مذکور با مالیکول ایتلین تعامل کرده، در نتیجه را دیکال جدید قرار ذیل حاصل می گردد:

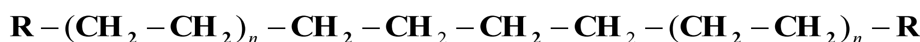


$$R^{\bullet}+CH_2=CH_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2^{\bullet}$$

رادیکال‌های حاصل شدهٔ قرار فوق در مراحل بعدی با مالیکول دیگر ایتلین تعامل نموده و این عملیه ادامه پیدا می کند:

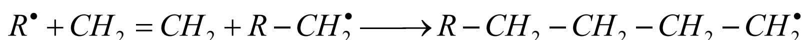


$$R-(CH_2-CH_2)_n-CH_2^{\bullet}+R-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_2^{\bullet} \longrightarrow$$



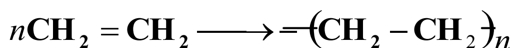
$$\mathbf{R-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-(CH_2-CH_2)_n-R}$$

در این صورت زنجیر دراز گروپ‌های متلین حاصل شده و بالاخره عملیهٔ پولی مرایزیشن در نتیجهٔ ترکیب دو زنجیر با رادیکال‌ها قرار ذیل پولی ایتلین را تشکیل می‌دهد:



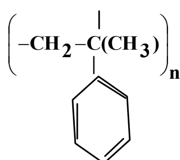
$$R^{\bullet}+CH_2=CH_2+R-CH_2^{\bullet} \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^{\bullet}$$

خلاصهٔ پولی مرایزیشن پولی میر مونومیر ایتلین را قرار ذیل تحریر می‌نمایند:

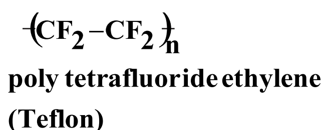


$$n\mathbf{CH_2=CH_2} \longrightarrow \mathbf{-\!\!\!(CH_2-CH_2)_n}$$

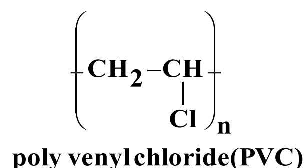
در این فورمول قیمت n بسیار بزرگ بوده که به صدها بالغ می گردد. پولی ایتلین نوع پولی میر هومولوگ (Homo polymer) بوده که از عین مونومیر ساخته شده است. هومو پولی میرهای دیگر عبارت از پولی ونایل کلوراید، پولی تترا فلوراید و پولی ستیارین بوده که به اساس تعاملات رادیکالی تشکیل می گردد، فورمول‌های عمومی آن‌ها قرار ذیل است:



Polystyrene



poly tetrafluoride ethylene (Teflon)



poly venyl chloride(PVC)

اشکال مختلف پولی ایتلین و پولیمیرهای اتصالی

در شکل ذیل اشکال مختلف پولی ایتلین نشان داده شده است که ازجمله پولی ایتلین دارندۀ کثافت بلند (Hight- density poly ethylene) بوده که به HDPE افاده می‌شود، این پولی میر دارای زنجیر دراز بوده وکثافت بلند را دارا است؛ ازاین سبب مالیکول‌های آن بالای یکدیگر به شکل منطبق قرار داشته و بسته می‌باشد. این پولیمیر را در ساختن قطی‌های پلاستیکی شیر وجوس به کار می برند؛ زیرااین پولی میر(HDPE) مستحکم است.نوع دیگر پولی ایتلین به نام(Low-density polyethylene)LDPE دارندۀ کثافت پائین یاد شده ودارای زنجیرانشعابی اند که کثافت آن نسبت به کثافت HDPE کمتراست.این پولیمیر در ساختن خریطه‌های پلاستیکی به کار می‌رود.

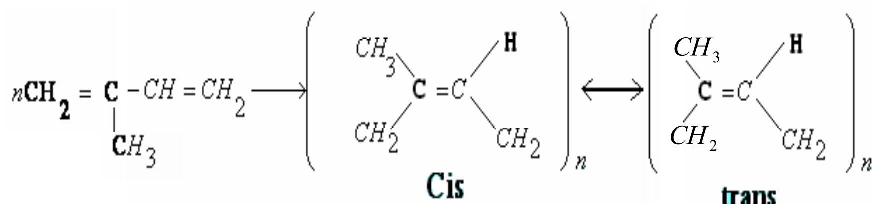


شکل (13 - 1)ظروف متشکل از پولی ایتلین‌های دارندۀ کثافت‌های مختلف

یک نوع دیگر پولی ایتلین نیز موجود است که به نام (Cross – linked poly ethylene) وبه CPEافاده می‌شود، این پولی ایتلین طوری تشکیل می گردد که از دو مالیکول همجوار یک، یک از اتوم‌هایدروجن تجرید گردیده؛ در این صورت این دومالیکول باهم متحد شده و پولی میر حاصله را به نام پولی میر مرتبط شده یاد می‌نمایند که نسبت به پولی میر HDPE مستحکم تر بوده واز آن اشیای محکم وبا مقاومت را می‌سازند.

۱۳ - ۱ -۲: رابر

یکی از پولیمیرهای مهم طبیعی عبارت از رابر بوده که از تعامل رادیکالی مونو میر ایزوپرین (Isoprene) حاصل می گردد. دو نوع پولیمیر ایزوپرین موجود بوده که مربوط به ایزومیری‌های آن است وآن عبارت از سیس و ترانس (cis and trans) می‌باشد که قرار ذیل حاصل می گردد:

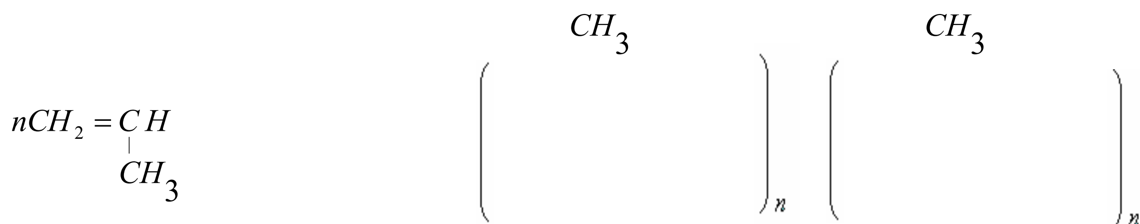


در عملیهٔ پولی میرایزیشن هردو ایزومیری (cis and trans) به شکل مخلوط حاصل می گردد.
رابر طبیعی نوعی از پولی‌میر سیس ایزومیری بوده که از شیرهٔ در خت هیوا حاصل می گردد. رابر طبیعی مادهٔ لزوج و چسپنده بوده و قابلیت ارجاعی آن کم است؛ بنابر همین علت در فابریکه‌ها از آن چندان استفاده نمی کنند.



شکل (13 - 2) در خت هیوا منبع رابر طبیعی

زمانیکه رابر طبیعی با سلفر تعامل داده شود، در این صورت کیفیت آن بلند رفته، رابر سخت و دوام آن بیشتر می گردد که این تعامل را به نام (Vulcanization) یاد می کنند :



اولین بار عالم امریکایی به نام چارلس گودایر(Charles Goodyear) در سال 1839 عملیهٔ Vulcanization را بالای رابر طبیعی انجام داد که رابر چسپنده و شکنندهٔ طبیعی رابه رابر سخت و مقاوم تبدیل کرد. خواص رابر به دست آمده مربوط به مقدار سلفر علاوه شده در ایزوپرین بوده، در صورتیکه سلفر علاوه شده 1% الی 5% باشند، رابر حاصل از آن نرم بوده که برای ساختن

دست کش‌ها، تیوب‌های داخل تایر و دیگر موارد به کار می‌رود. اگر مقدار سلفر 5% الی 30% بوده باشد، مقاومت رابر آن بیشتر بوده واز آن در ساختن تایرهای موترها استفاده می گردد.

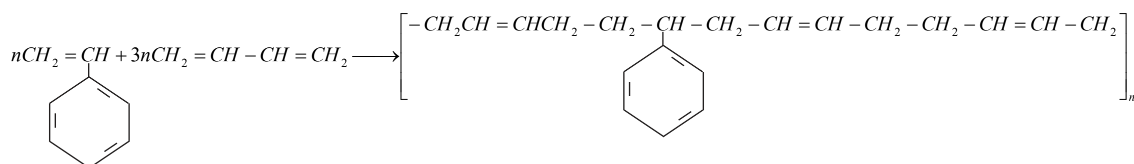
در سال 1920 عالم آلمانی به نام کارل زاگلر (Karl ziegler) اولین بار رابر مصنوعی را به اساس پولی مرایزیشن بیوتاداین پترولیم به دست آورد، رابر حاصل شده را به Bu Na افاده کرد که Bu از بیوتاداین و Na از سودیم نمایندگی می کند که به حیث کتلست در این تعامل به کار رفته است:



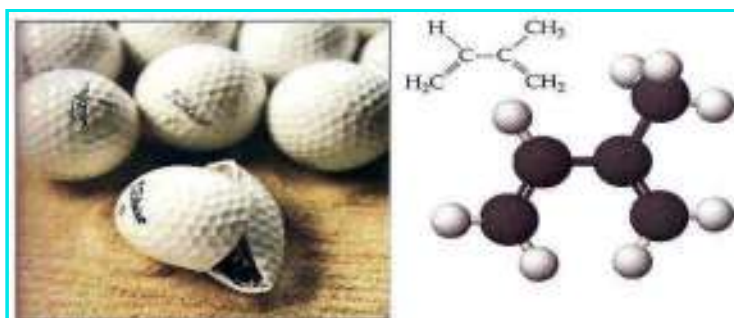
$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \xrightarrow{Na} (-CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2 -)_n$$

1,3 – butadiene **polybutadiene**

با استحصال پولیمیر بیوتاداین صنعت موتر سازی پیشرفت زیادی کرد که تایرها ودیگر سامان آلات داخلی وخارجی موترها از این رابر ساخته می‌شود. رابر مصنوعی دیگر عبارت از پولی ستیارین – بیوتادیاین (Styerene–butadiene) است که به (SBR) افاده شده و یک کو پولیمیر می‌باشد. این رابر از دو مونومیر مختلف تشکیل گردیده است:

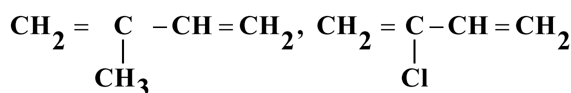


$$nCH_2 = CH(C_6H_5) + 3nCH_2 = CH - CH = CH_2 \longrightarrow [-CH_2CH = CHCH_2 - CH_2 - CH(C_6H_5) - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2]_n$$



شکل (13 - 3) پولی ستیارین – بیوتادین (PolyStyerene–butadiene)

نیوپرین نوع دیگر رابر مصنوعی است که به عوض رابرطبیعی از آن استفاده می گردد. این رابر از پولی مرایزیشن 2-chlrobuta diene حاصل شده و این مونومیر مشابه به ایزوپرین بوده؛ اما بقیهٔ میتایل ایزوپرین در کلوروپرین به کلورین تعویض گردیده است. فورمول آن قرار ذیل است:

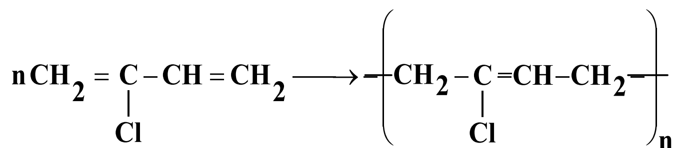


$$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2, \quad CH_2 = C(Cl) - CH = CH_2$$

Isoprene **2–chlrobutadiene**

موجودیت کلورین در این مونومیر باعث تزاید مقاومت آن در مقابل روغنیات و محلل‌های عضوی

گردیده است، پولی مرایزیشن آن قرار ذیل است:

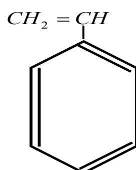




شکل (13 - 4) رابر مصنوعی در تایر موترها

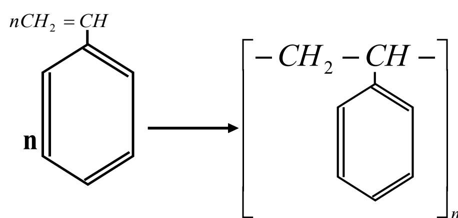
۱۳-۱-۳: پولی ستیارین

اگریک اتوم‌هایدروجن ایتلین با حلقهٔ بنزین تعویض گردد، مونومیرستیارین (Styerene) حاصل می‌گردد که فورمول آن قرار ذیل است:



(Styerene)

از پولی مرایزیشن ستیارین پولی ستیارین حاصل می‌گردد که قرار ذیل ارائه می‌گردد:



Styerene Poly styerene

پلاستیک‌ها از پولی ستیارین ساخته شده و ظروف پلاسکو ودیگر مواد ضروری منازل ازاین پولی میر نیز ساخته می‌شود.



شکل (13 –5) ظروف تشکیل شده از پولی ستیارین

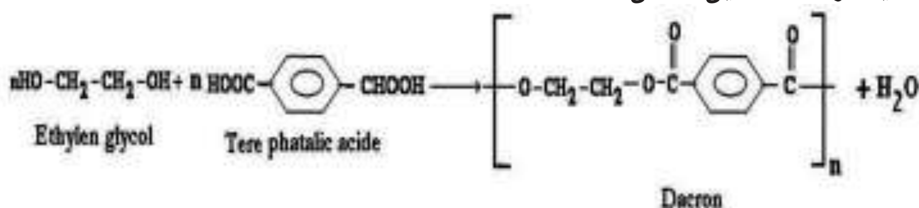
۱۳– ۲: پولی میرهای متراکم شده (Condensation Polymers)

پولیمیرهای که پیش از این در فوق مطالعه گردید، نوعی از پولی میرهای جمعی بوده که در آن‌ها تمام قسمت‌های مونومیرها بدون کمی شامل اند؛ اما در پولی میرهای متراکم شده قسمتی از مونومیر سهیم نبوده، تجرید می گردد، این قسمت تجرید شده به طور معمول آب می‌باشد که در اثر عملیهٔ کاندنزیشن تولید می گردد.

پولی میر متراکم شده نوعی از پولی میری است که به واسطهٔ تعاملات ترکیبی تشکیل می گردند. مونومیرهای این نوع پولیمیرها دارای دوگروپ وظیفوی بوده که هر مونومیر از طریق همچو گروپ‌ها با دومونومیر دیگر رابطه بر قرار می کنند. پولی میرهای متراکم شده نوعی از کوپولی میرها اند (کوپولی میرها نوعی از پولی میرهای اند که از دو یاچندین مونومیرهای مختلف تشکیل شده اند).

۱۳– ۲ –۱: پولی ایستر

پولی ایسترهای؛ از قبیل دگرون (Dacron) نوع پولی میرهای متراکم شده است که از تراکم ایتلین گلایکول و فتالیک اسید قرار معادلهٔ ذیل حاصل شده اند:



گروپ هایدروکسیل ایتلین گلایکول با گروپ‌های کاربوکسیل پارافتالیک اسید تعامل نموده، زنجیرهای طویل را با روابط ایستری تشکیل می دهند.

پولی ایتلین فتالیک در عرصه‌های مختلف مورد استعمال قرار می گیرد، درساختن تایر، قلم‌ها، بوتل‌ها به کارفته وهم در نخ‌های لباس‌های که به اتو کردن ضرورت ندارند، استعمال می گردد. اشکال ذیل نخ‌های مذکور را نشان می‌دهند:



شکل (13 – 6) نخ‌های پولی ایسترها

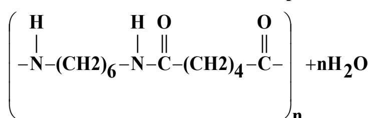
اگر همچو پولیمیرها به شکل فلم تهیه گردد، به نام میلر (Mylar) یاد شده که در ساختن تیپ، ویدیو وغیره به کار میرود. از پولی ایسترها در ساختن الیاف، فلم‌ها و بوتل‌های پلاستیکی نیز استفاده می گردد.

۱۳ –۲ –۲: پولی امایدها

پولی امایدها نوع پولی میرهای متراکم شده بوده که در مالیکول آن‌ها رابطهٔ امایدی ($-\overset{\overset{\textstyle H}{|}}{N}-\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{C}-$) موجود است، مثال خوب این نوع پولی میرها عبارت از 6,6 -نیلون است که از مونومیرهای ادیپیک اسید و هگزان دای امین حاصل می گردد. گروپ کاربوکسیل ادیپیک اسید با گروپ امین هگزان دای امین تعامل کرده، درنتیجه مالیکول‌های آب تجرید و پولی میر آن‌ها حاصل می گردد:



Hexadiamine   Adipic acide



Nylon – 6,6

پولی میر حاصل شده دارای دو مونو میر مختلف بوده ویک کوپولی میر است؛ چون هر مونومیر دارای شش، شش اتوم کاربن است؛ بنابر همین علت به نام نیلون 6، 6 یاد گردیده است. پولی میر مذکور در سال 1935 توسط عالمی به نام Dr.Wallace carothers به دست آمده که مورد استعمال زیاد دارد. از پولی امایدها از جمله نیلون در ساختن تکه‌های لباس استفاده به عمل می‌آید. اگربرای پولی امایدها تشعشع داده شود، سخت و متراکم(Cross-linking) گردیده و به مادهٔ فوق العاده سخت تبدیل می گردد که از آن در ساختن واسکت‌های ضد مرمی استفاده می‌نمایند.



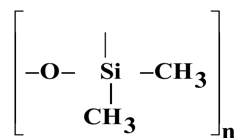
شکل (13 - 7) نیلون – 6,6 (6,6 – *Nylon*)

۱۳– ۳: ساینس، تکنالوجی و اجتماع

پولی میرهای مصنوعی مواد آینده و امروز بوده، این مواد در عصر کنونی مورد استعمال زیاد داشته و در آینده هم انواع مختلف پولیمیرها سنتیز ومورد استفاده قرار خواهد گرفت. در عصر امروزی پلاستیک‌های مهم را سنتیز نموده اند که مقاوم، هادی برق و سبک بوده و مقاومت آنها به اندازهٔ فولاد هم سایز آن‌ها است. گرچه پلاستیک‌ها بعضی مشکلات را به بار آورده است؛ اما این مشکلات چندان جدی و زیان آور نمی‌باشند. در طبابت امروزی بعضی اعضای بدن انسان‌ها را که اعضای اصلی شان وظایف خود را انجام داده نتوانسته و از کار افتیده باشند، از اعضای مصنوعی که از پولیمیرها ساخته می‌شود، استفاده به عمل می‌آورند. در آینده ممکن استخوان‌های مصنوعی را به وجود خواهند آورد که سبب نموی استخوان‌های اصلی و طبیعی و به شکل پیوند در آن‌ها به کار برده خواهد شد، همچنان قلب، شش و جگر مصنوعی

نیز از پولیمیرهای مصنوعی ساخته خواهد شد. وال‌های مصنوعی قلب از پولیمیرهای مصنوعی ساخته شده است. اعضای مختلف بدن انسانها از قبیل گوش‌ها، دستها، پاها و دیگر اعضای بدن انسانها در این اواخر از پولیمیرهای مصنوعی ساخته شده اند. دفع مواد اجنبی در بدن که به شکل پیوند موجود است، مشکل بزرگی برای انجنیران و دیزاینران در این عرصه بوده؛ زیرا جسم انسان مواد اجنبی را در داخل سیستم نپذیرفته و آن‌ها را دفع می‌نمایند که اعضای مصنوعی هم از این نوع مواد بوده و اعضای طبیعی آن‌ها را به حیث متهاجم دانسته و دفع می‌نمایند، موادی برای ساختن اعضای مصنوعی بدن مناسب است که سبب فعال ساختن حالت دفاعی این سیستم‌ها نشده و با آن‌ها توافق حاصل نمایند. یکی از مشکلات جدی اعضای دارندۀ پیوندهای مصنوعی آن است که قسمت پیوند شده سبب لخته شدن خون گردیده و جریان عادی خون را مختل می‌سازند، سرعت جریان خون در قسمت پیوند دیزاین شدۀ مصنوعی بسیار مهم بوده، سرعت غیر نورمال خون در این قسمت باعث لخته شدن خون می گردد. مشکل جدی قسمت پیوند شدۀ مصنوعی و قسمت اصلی اعضای بدن همانا بر قراری روابط بین انساج طبیعی و قسمت تعویض شدۀ مصنوعی است. موادی که به حیث غذا داخل بدن می گردد، سبب نموی انساج رشتوی قسمتی از انساج طبیعی می گردد که نزدیک به قسمت پیوند شدۀ مصنوعی قرار دارند. این قسمت سخت وشکننده شده و سبب بروز درد، آماس و تخریب انساج طبیعی می گردد.

پولیمیر مصنوعی که زیاد تر در طبابت به کار میرود، عبارت از رابر سلیکان به نام (Silastic) بوده که فورمول این پولیمیر قرار ذیل است:



Polydimethylsilotane

غشاهای که از Polydimethylsilotane ساخته شده اند، به حیث پوست مصنوعی برای علاج قربانیان سوخته گی‌ها به کار برده می‌شود. رنگ‌های مصنوعی خون از پولی ایستر دگرون یا تیفلان (Teflon) ساخته شده است، در این مورد در مبحث پولی میرهای مصنوعی معلومات ارائه شده است.

از پلاستیک‌های وینایل (پولی ایتلین) در ساختن پایپ‌های آب، پوشاندن دیوارها، دروازه وچوکات کلکین‌ها، عایق حرارت و پوشش مواد وسامان آلات برقی استفاده به عمل می‌آید.

از پولی میرهای مصنوعی در داخل طیاره استفاده به عمل آمده و در بال طیاره‌ها نیزاز پولی میرهای مصنوعی کم وزن ترکیبی به نام کمپوزیت (Composite) استفاده می گردد.

در عصر حاضر از پولی میرهای مصنوعی پرزه جات عراده جات ساخته شده و ممکن در آیندۀ نزدیک اسکلیت موترها از پلاستیک مقاوم مواد کمپوزیت ساخته شوند. ممکن بتری‌های سبک عراده جات در آینده از پلاستیک‌های هادی برق ساخته شوند.

امکان آن موجود است که عدۀ از پولی میرها ی بسیار قابل تعجب در جریان قرن 21 سنتیز گردند، در نتیجۀ عملیۀ فوتوسنتیز (photosynthesis) مواد غذایی و آکسیجن مورد ضرورت ما به دست می‌آید که در این مواد انرژی آفتاب ذخیره شده و از آن در تعاملات کیمیاوی حیاتی روزمره استفاده

به عمل می‌آید، در این اواخر تلاش به عمل آمده تا پولی میرهای را دیزاین کنند که انرژی آفتاب را به طور مستقیم به انرژی کیمیاوی مفید تبدیل کرده بتوانند.
قابل یاد آوری است که: اکثر پولیمیرهای مصنوعی از پترولیم و گاز طبیعی به دست می‌آیند که ممکن تا اخیر قرن 21 تمام ذخایر آن‌ها به مصرف برسد، علما کوشش می‌نمایند تا بدیل آن را تدارک نموده و زمینهٔ استفادهٔ آن‌ها را آماده سازند.

۱۳–۴: آلوده‌گی محیط زیست در اثر استعمال پولیمیرهای مصنوعی

پولی میرها از جمله پلاستیک‌ها سبب آلوده‌گی محیط زیست گردیده است. پلاستیک‌ها 20 فیصد حجم زباله‌های جامد را در امریکا تشکیل می‌دهد و به صورت عموم 9 فیصد حجم پلاستیک‌ها زباله‌های جامد را در ممالک پیشرفته تشکیل می‌دهند که مشکل جدی را ایجاد نموده است؛ زیرا این زباله در زمین دفن گردیده وموقعیت زیاد را اشغال وسبب کمبود جای در زمین می گردد. پلاستیک‌ها مواد مقاوم بوده که اکثراوقات بدون تجزیه باقی می‌مانند.


شکل (13 - 8) انبارپلاستیک‌ها

شکل (13 - 9) ریختن پلاستیک‌ها در ابحار و ضرر آن‌ها به حیوانات بحری

به صورت عموم پلاستیک‌ها دونوع اند که یک نوع آن‌ها توسط بکتریاها تجزیه شده وبه نام (Biodegradable) یاد می‌شوند، این پلاستیک‌ها از پولی میرهای نشایسته ساخته شده اند. نوع دوم پلاستیک‌ها توسط بکتریا تجزیه نگردیده و به نام (Nonbiodegradable) یاد می‌شوند. این نوع پلاستیک‌ها مشکلات جدی را در محیط زیست به بار آورده است. این‌ها از بین نرفته، پارک‌ها، پیاده روها، شهرها، دریاها و حتی ابحار را مسدود می‌سازند که در ابحار مشکل حیاتی را به بار می آورند و برای همیشه باقی می‌مانند، مثال آن‌ها را می‌توان پولی ایتلین، پولی اکریلیت، پولی ستیارین، تفلان و پولی بیوتادایـن‌ها ارائه کرد.
برای رفع مشکل ناشی از پولیمیرهای مصنوعی آن‌ها را دوباره دوران داده و بار دیگر مورد استفاده قرار می‌دهند، از آن پلاستیک می‌سازند. طریقهٔ دیگر حل مشکل ناشی از پلاستیک‌ها طوری است که آن‌ها را حریق می‌نمایند و از آن‌ها تولید انرژی نموده، از جانب دیگر سوختاندن پلاستیک‌ها و رابر مشکلات جدی را به میان می آورند که مواد زهری، گازهای کاربن دای اکساید (CO_2) و کاربن مونو اکساید (CO)، سلفر دای اکساید (SO_2) و هایدروجن کلوراید (HCl) تولید شده که باعث آلوده‌گی هوا می گردند.
یگانه شیوه رفع این مشکل طوری است که باید از نوع پلاستیک‌ها استفاده به عمل آید تاتوسط بکتریاها تجزیه شده بتوانند.

تجارت پلاستیک‌ها

تجارت زباله‌های پلاستیک‌ها از نظر حفاظت محیط زیست از اهمیت خاصی بر خوردار است، در ضمن پلاستیک‌ها مواد ساخته شده از نفت بوده که نفت دوباره ساخته نخواهد شد؛ بنابر این تجارت وتجدید ساختمان آن‌ها برای بقای نفت کمک می‌نماید.
روش‌های زیادی برای تجارت وبه کاربردن مجدد پلاستیک‌ها موجود است که یکی از این روش‌ها رشته، رشته ساختن ومخلوط نمودن انواع مختلف آن‌ها است؛ در این روش پلاستیک را بعد از شستن دوباره خشک نموده وبا مواد دیگر مخلوط می‌نمایند، و از آن اوراق پلاستیک را به دست می‌آورند. بوتل‌های پلاستیک مشروبات غیر الکولی را بعد از شستن و پاک کردن رشته، رشته نموده واز آن در ساختن ظروف پلاستیک استفاده می‌نمایند، همچنان از این نوع مخلوط پلاستیک‌های مرکبات مختلف بعد از رشته، رشته کردن چوکی‌ها، میزها، گلدان‌ها، سطل‌ها وغیره سامان آلات را می‌سازند.



فکر کنید

1 - در موقع خرید نوشابه‌ها برای نوشیدن فامیل تان کدام نوع بوتل‌های نوشابه‌های ذیل را انتخاب خواهید کرد؟(الف و یا ب)

شکل (13 - 10) بوتل‌های نوشابه‌ها به کتله‌های مختلف

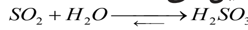
2 - اگر پلاستیک‌ها را به طریقه‌های ذیل از بین ببریم، کدام مشکلات ذیل را در قبال خواهد داشت؟
الف -سوختاندن ب - دفن کردن در زیر خاک

3 - یک فابریکۀ ساخت بوتل‌های نوشابه، کتلۀ بوتل‌های یک لیترۀ نو شابه‌ها را از 68 گرام به 51 گرام کاهش می‌دهد، به نظر شما این عمل کارکنان فابریکه چه مزایایی را برای کارخانۀ نوشابه سازی، مشتری و سرانجام به منابع کیمیاوی و محیط زیست دارد؟

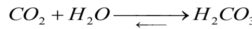
آلوده‌گی‌های هوا و باران‌های تیزابی

مواد سوختی معدنی از قبیل نفت، زغال سنگ وغیره منبع آلوده‌گی هوا می‌باشند. از سوختاند پولیمیرهای مختلف مصنوعی و طبیعی گازات مختلف در اتموسفیر هوا آزاد شده که سبب آلوده‌گی هوا می‌گردد، بعضی ازاین گازات آزاد شده با قطرات باران مخلوط شده، سبب ریزش باران‌های تیزابی می‌گردند، این گازات عبارت از SO_2 و اکسایدهای نایتروجن (NO_x) می‌باشند، این گازات سنگین تر از هوا بوده و در زمین ترسب می‌نمایند. این گازات زیاد تر در فابریکه‌های تولیدی که دود کش‌های بلند دارند، تولید شده که در موقع ریزش باران با قطرات باران حل شده و سبب تشکیل تیزاب‌های مختلف می‌شوند، تیزاب‌های تشکیل شده تخریباتی را در روی زمین سبب شده نباتات وحیوانات را متضرر می‌سازد؛ به طور مثال: کاربن دای اکساید و اکسایدهای سلفر و نایتروجن قرار

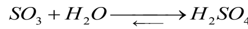
معادلات ذیل اسیدها را با آب باران تشکیل می‌دهند:



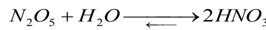
$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$



$$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$$



$$N_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3$$

تیزاب‌های تشکیل شده داخل آب گردیده و در دریاها و جوی بارها وابحار سرازیر شده، حیوانات و نباتات آبی را متضرر می‌سازند و حتی سبب مرگ آن‌ها می گردد. در شکل زیر دیده می‌شود که ریزش باران‌های اسید بالای خاک‌های زراعتی با مواد معدنی آن‌ها تأثیر انداخته وآنها را به نمک‌ها تبدیل می‌نمایند که در آب منحل بوده و با آب در اعماق زمین فرو رفته و مواد ضروری نباتات را کم ساخته، از بین می‌روند. در آب‌های اسیدی گردهای آهک را علاوه می‌نمایند، در این صورت تیزاب‌ها خنثی شده و pH مناسبی را حاصل می‌دارند.



شکل (13 – 11) دریای اسیدی در اسکاندیناویا و خنثی نمودن اسیدهای آن توسط گرد آهک



فکر کنید

سطح تولید SO_2 در جهان تغییرات چشم گیری داشته ، جدول ذیل تغییرات سطح تولیدی SO_2 را در سه براعظم نشان می‌دهد، به نظرشما این مقدارها برای کشور عزیز ما چه هشدارهایی خواهد داشت؟ و هم با در نظر داشت مقدار SO_2 پیشبینی شدۀ سال 2010 کدام راه را غرض کاهش آن پیشنهاد می کنید؟

جدول (13 - 2) سطح تولید SO_2 در سه برعظم جهان به میلیون تن

سال	1980	1990	1995	2000	2010
اروپا	59	49	31	26	18
امریکا	24	20	16	15	14
آسیا	15	34	40	53	79

کنترول آلوده گی‌ها

راه‌های درست استحصال انرژی به عوض سوختاندن مواد غرض استحصال؛ به طور مثال: استفاده از انرژی آفتاب، کاهش سوختاندن مواد تشکیل کنندۀ SO_2، تهیۀ مصارف و غیره راه‌های کنترول آلوده گی اند.



خلاصهٔ فصل سیزدهم

* اگر واحدهای پولیمیرها (مونومیرها) باهم یک جا گردد، پولیمیرهای حاصل می‌گردد که نوع پولیمیرهای جمعی می‌باشند.
* مونومیر موادی اند که در ترکیب مالیکولی شان اتومهای عناصر متشکله رابطهٔ دوگانه را دارا بوده و این رابطهٔ دوگانه در اثر عملیهٔ پولیمرایزیشن (Polymerization) به رابطهٔ یگانه تبدیل می‌گردد:
*اگر مالیکول‌های ایتلین به حرارت $250C^{\circ}$، فشار $1000-3000$**at** و موجودیت پراکسایدهای عضوی پولیمرایزیشن گردد، پولی ایتلین (Polyethylene) $(-CH_2-CH_2)_n$ حاصل می‌گردد.
در این فورمول قیمت n بسیار بزرگ بوده که به صدها بالغ می‌گردد.
* یکی از پولیمیرهای مهم طبیعی عبارت از رابر بوده که از تعامل رادیکالی مونو میرایزوپرین (Isoprene) حاصل می‌گردد.
* دو نوع پولیمیر ایزوپرین موجود بوده که مربوط به ایزومیری‌های آن است وآن عبارت از سیس و ترانس (cis and trans) می‌باشد
* در پولی میرهای متراکم شده قسمتی از مونومیر سهیم نبوده، تجرید می‌گردد، این قسمت تجرید شده به طور معمول آب می‌باشد که در اثر عملیهٔ کاندنزیشن تولید می‌گردد.
* پولی ایسترها؛ از قبیل دگرون (Dacron) نوع پولی میرهای متراکم شده است که از تراکم ایتلین گلایکول و فتالیک اسید حاصل شده اند.
* پولی امایدها نوع پولی میرهای متراکم شده بوده که در مالیکول آن‌ها رابطهٔ امایدی ($-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\|}{\text{C}}}-$) موجود است، مثال خوب این نوع پولی میرها عبارت از نیلون - 6,6 است
* در طبابت امروزی بعضی اعضای بدن انسانها را که اعضای اصلی شان وظایف خود را انجام داده نتوانسته و از کار افتیده باشند، از اعضای مصنوعی که از پولیمیرها ساخته می‌شود، استفاده به عمل می‌آورند.
* از پولی میرهای مصنوعی در داخل طیاره استفاده به عمل آمده و ممکن در بال طیاره‌ها نیز از پولی میرهای مصنوعی کم وزن ترکیبی به نام کمپوزیت (Composite) استفاده گردد.
*امکان آن موجود است که عدهٔ از پولی میرها ی بسیار قابل تعجب در جریان قرن 21 سنتیز گردند، در نتیجهٔ عملیهٔ فوتوسنتیز (photosynthesis) مواد غذایی و آکسیجن مورد ضرورت ما به دست می‌آید که در این مواد انرژی آفتاب ذخیره شده و از آن در تعاملات کیمیاوی حیاتی روزمره استفاده به عمل می‌آید، در این اواخر تلاش به عمل آمده تا پولی میرهای را دیزاین کنند که انرژی آفتاب را به طور مستقیم به انرژی کیمیاوی مفید تبدیل کرده بتوانند.

تمرین فصل سیزدهم

سؤالات چهار جوابه

1 - اگر واحدهای پولیمیرها (----) باهم یک جا گردد، پولیمیرهای حاصل می‌گردد که نوع پولیمیرهای ---- می‌باشند.

الف - مونومیر، جمعی ب - دای میر، جمعی ج- مونومیرها ، متراکمی د - هیچکدام

2 - پولیمیرها موادی اند که از --- ساخته شده اند.

الف- دایمیرها ب - ترای میرها ج - مونومیرها د- تترامیرها

3 - فورمول پولی ایتلین عبارت است از:

الف - $-(CH_2 - CH_2)_n-$ ب - $CH_2 = CH_2$ ج - $CH_2 = CH - CH_3$ د- هیچکدام

4 - پولی ایتلین دارندۀ کثافت بلند (High- density poly ethylene) به ---- افاده می‌شود.

الف - LDPE ب - CPE ج - الف وب هردو د- HDPE

5 - رابر طبیعی از تعامل رادیکالی مونو میر--- حاصل می گردد.

الف- ایزوپرین ب- Isoprene ج - الف وب هردو د- مونومیر ایتلین

6 - تعامل سلفر را با رابر طبیعی به نام ---- یاد می کنند :

الف - ایزومرایزیشن ب - Vulcanisation ج- جمعی د- پولی میرایزیشن

7 - نیوپرین نوع دیگر رابر مصنوعی است که از پولی مرایزیشن ----- حاصل می‌شود.

الف- 2-chlrobuta diene ب - کلووروبیوتا دای ین ج - 2 - کلوروبیوتا دای ین

د - الف وج هر دو

8 - ظروف پلاسکو ودیگر مواد ضروری منازل از --- ساخته شده است.

الف - پولی ایتیلن ب - پلاستیک‌ها ج - پولی ستیارین د - پولی امایدها

9 - پولی میر متراکم شده نوعی از پولی میری است که به واسطۀ تعاملات ---- تشکیل می گردند.

الف - ترکیبی ب- جمعی ج- احتراقی د - تجریدی

10 - در پولی امایدها و مالیکول آن‌ها رابطۀ (---) موجود است.

الف - رابطۀ امایدی ب -  ج - الف وب هردو د- هیچکدام

11 - در پولی میرهای متراکم شده قسمتی از ---- سهیم نبوده، تجرید می گردد.

الف مالیکول ب- اتوم ج- مرکب د - مونومیر

12 - پولیمیر مصنوعی که زیاد تر در طبابت به کار میرود، به نام ---- است.

الف - Silastic ب - رابر سلیکان ج - الف و ب هردو د - هیچکدام

13 - رنگ‌های مصنوعی خون از ---- ساخته شده است:

الف - پولی ایستر دگرون ب - تیفلان ج - Teflon د- تمامی جوابات درست است.

14 - در بال طـــــیاره‌ها از پولی میرهای مصنوعی کم وزن ترکیبی به نام --- استفاده می‌شود:

الف - کمپوزیت ب - (Composite) ج - الف وب هردو د - هیچکدام

15 - کدام پولی میرهای ذیل در ساختن تیپ، ویدیو وغیره به کار میرود؟

الف - میلر ب - Mylar ج - نیلون - 6,6 د - الف وب

16 - دکرون (Dacron) نوع پولی میرهای متراکم شده است که از تراکم --- حاصل شده اند

الف - ایتلین گلایکول ب - فتالیک اسید ج- الف وب هردو د - ایتلین

سؤلات تشریحی

1 – عملیهٔ پولیمرایزیشن (Polymerization) را توضیح داده و تبدیل رابطهٔ دو گانه را به یگانه تشریح نمایید.
2 – دو نوع پولیمیر ایزوپرین موجود را که مربوط به ایزومیری‌های آن است، توضیح دهید.
3 – از پولی مرایزیشن ستیارین کدام پولیمیر حاصل می گردد؟ در مورد معلومات ارائه بدارید.
4 – دکرون (Dacron) کدام نوع پولی میر است و از تراکم کدام مونومیرها حاصل می گردد معادلهٔ پولیمرایزیشن آن را تحریردارید.
5 – در مورد Polydimethylsilotane و مورد استعمال آن معلومات لازم ارائه بدارید.
6 – در مورد پولی میرهای مصنوعی ورول آن‌ها درمواد صنعتی آینده و در عصر کنونی معلومات ارایه کنید.
7 – پولی ایسترهای؛ از قبیل دگرون (Dacron) کدام نوع پولی میر است؟ در مورد معلومات دهید.
8 – فرق بین رابر طبیعی و مصنوعی را با ارایهٔ مثال توضیح دهید.
9 – اشکال مختلف پولی ایتلین‌ها را توضیح داده و مورد استعمال آن‌ها را با مثال ارائه نمایید.
10 – کدام پولیمیرها باعث آلوده گی‌های بیشتر محیط زیست می گردد؟ در مورد معلومات ارایه بدارید.

مآخذ:

1- K. Peter, C.Vollhardt, Organic Chemistry, Fourth Edition ,2003, US
2- Ovorak, Schmutu.a. von der Chemier 2, 1996 by E.DORNER GmbH, 1010 wien, Austria.
3- Pribas, Hagenauer, Markl, Zadrazil Chemie,aktuell , 1. Auflage, 2006, Austria.
4- Dr. Franz Neufingerl, Otto Urban, Dr. Martina viehhauser, Chemie 2
5- Franz Neufingerl, Chemie istuberall 4, 2006 westermann wien,im Verlag E. DORNER GmbH, Austria.
6- ZANBAK YAYINLARI, Hydrocarbons, 2006, Chemistry series.
7- ZANBAK YAYINLARI, Oxygen and Nitrogen Containing, organic Compounds,2005 , chemistry series.
8- KOYZ and TREICHEL, Chemistry and Chemical Reactivity, fourth Edition, 1999, USA.
9- Williams S.Seese, G. William Daub, Basic Chemistry, Fifth Edition, 1988, USA.
10- HOLT, RINEHART and WINSTON, MODERN Chmistry, 2002, USA.
11- Raymond Chang, General Chemistry, Third Edition, 2003, USA.
12- David E. Goldberg, Fundamentals of Chemistry, Ghird Edition, 2001, USA.
13- Steven S. Zumdahl, Chemistry, Third Edition, 1993, USA.
۱۴– شیمی (۲) و آزمایشگاه، منصور عابدبنی و دیگران، وزارت آموزش و پرورش، سال دوم دبیرستان، ۱۳۸۵ تهران.
۱۵– عزیز، عبدالمحمد، کیمیای عمومی، پوهنتون کابل، سال ۱۳۸۷.